

Entwicklung eines H_2O_2 -Messverfahrens für die
Überwachung der mikrobioziden Wirksamkeit bei
der Sterilisation aseptischer Verpackungen

Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem
Fachbereich Pharmazie
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von
Niko Näther
aus Düsseldorf

Marburg/Lahn 2009

Vom Fachbereich Pharmazie
der Philipps-Universität Marburg als Dissertation am
_____ angenommen.

Erstgutachter Prof. Dr. M.J. Schöning
Zweitgutachter Prof. Dr. M. Keusgen
Tag der mündlichen Prüfung am _____

Erklärung

Ich versichere, dass ich meine Dissertation

„Entwicklung eines H_2O_2 -Messverfahrens für die Überwachung der mikrobioziden Wirksamkeit bei der Sterilisation aseptischer Verpackungen“

selbständig ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und mich dabei keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen bedient habe.

Die Dissertation wurde in der jetzigen oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen Hochschule eingereicht und hat noch keinen sonstigen Prüfungszwecken gedient.

Koblenz, den 10.07.2009

*„Was du bist hängt von drei Faktoren ab:
Was du geerbt hast,
was deine Umgebung aus dir machte
und was du in freier Wahl aus deiner Umgebung und deinem Erbe gemacht hast.“*
Aldous Huxley

Danksagung

Als erstes möchte ich Prof. Dr. Michael J. Schöning für die Ermutigung zur Durchführung dieser Arbeit danken. Während der Arbeit in seiner Gruppe konnte ich neben den fachlichen auch viele „lebenswichtige“ Fertigkeiten durch seine Beharrlichkeit erlernen. Es ist schwer in Worte zu fassen, wie sich sein Einfluss auf mein Leben und meine Komposition ausgewirkt hat. Ich möchte Ihm danken für die angeregten Diskussionen, die „5 Minuten Feierabende“, die wir oft miteinander verbrachten und besonders für die Freundschaft, welche sich in dieser Zeit entwickelt hat.

In gleichem Maße dankbar bin ich Prof. Dr. Michael Keusgen für die Betreuung meiner Arbeit. Einige seiner Anregungen haben entscheidend zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen. Der freundschaftliche Umgang und seine unkomplizierte aber kritische Art haben mir oft geholfen, in der Arbeit weiterzukommen. Ich möchte mich auch für die Mühen bei der Korrektur dieser Arbeit und die stete Unterstützung auch über eine grosse Entfernung hinweg bedanken.

Bei Dr. Jörg Berger möchte ich mich für das Vertrauen bedanken, was er mir stets gegenüber gebracht hat. Ohne seine Idee und seinen Weitblick wäre das Projekt, in dessen Rahmen die Doktorarbeit entstanden ist, so nicht zustande gekommen. Seine findigen Lösungsvorschläge und seine gelassene Art haben mir immer imponiert. Ich möchte Ihm für die Diskussionen während des Projektes danken und würde mich freuen auch weiterhin „Meetings“ mit Ihm wahrnehmen zu können.

Dr. Peter Friedrich danke ich für seine fachliche Unterstützung im Bereich der aseptischen Verpackung, sowie Dr. Hartmut Henkel bei fachlichen Diskussionen auf dem Gebiet der Elektronik und Physik. Mein Dank gilt auch Herrn Andreas Schneider und Herrn Emerich sowie Herrn Achim Konze und Herrn Martin Stohanzl die mir immer sehr schnell und unkompliziert aus mechanischen und technischen Zwickmühlen mit Ihrem Fachwissen geholfen haben.

Mein Dank gilt ebenso Dr. Bernd Kraus, der oft in letzter Sekunde unmögliches möglich gemacht hat und immer interessiert an den Ergebnissen des Projektes war.

Meinen „Leidensgenossen“ Torsten Wagner und Joachim Kloock danke ich für die Zeit, die wir im Schweisse zusammen verbracht haben. Die erfolgreiche und kollegiale Teamarbeit mit Ihnen war ein in Erinnerung bleibendes Erlebnis an der Hochschule. Besonders möchte ich mich für die unzähligen Kannen Kaffee bedanken.

Insbesondere dem Team des Labors, David Rolka, Steffen Beging und Heiko Spelthahn möchte ich für die gute Unterstützung in administrativen Fragestellungen bedanken. Besonderer Dank gilt Monika Turek, die mich mit wichtigen Informationen versorgt hat.

Vielen Dank möchte ich Uwe Schröer aussprechen, der als Labornachbar und Orakel einige Hilfen zu dem Projekt beisteuern konnte.

Bei meinen Studenten, Jens Rütten, Léon Juarez Paz, Carolin Metzger, Patrick Kirchner und Steffen Reisert möchte ich mich für die interessanten Diskussionen, die Zusammenarbeit im Projekt und die lustigen Momente bedanken.

Meinen Komillitonen, Johannes Platen, Michael Jacobs, Lars Brückner, Kerstin Brückner und Ingo Nickel danke ich für die vielen ausgesprochen schönen Momente, die wir während des Studiums und auch danach verbracht hatten. Nur im Team konnten wir alle das Studium so erfolgreich absolvieren. Ich freue mich über die Freundschaften, die sich daraus gebildet haben.

Meiner Tochter und meiner Mutter danke ich für das Verständnis welches sie mir immer wieder gegenübergebracht haben. Ich bedanke mich für die Unterstützung und den weisen Ratschlägen sowie die Besinnung auf das Wesentliche, welche ich durch sie erfahren habe.

Ich möchte vielen weiteren Personen danken, die in Diskussionen auf dem Flur, auf Tagungen und sonstigen Veranstaltungen, aber auch im privaten Bereich durch Ihr Interesse und daraus resultierenden Diskussionen Anregungen für die Promotion gaben. Es sind oftmals nur kleine Akzente, die grosse Schritte bewirken.

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Messsystem zur Bestimmung der H_2O_2 -Konzentration in der Gasphase entwickelt. Hierfür wurden Untersuchungen mit handelsüblichen Gassensoren sowie mit eigens entwickelten Sensoren auf der Basis eines kalorimetrischen Wirkprinzips durchgeführt. Zur Realisierung der Untersuchungen wurde ein Versuchsstand aufgebaut und charakterisiert, mit welchem die Betriebszustände während der Sterilisation in aseptischen Verpackungsanlagen nachempfunden werden können. In den Versuchsstand wurden Aufbauten integriert, um Versuche mit den verschiedenen handelsüblichen Gassensoren, mit katalytisch aktiven Materialien sowie mit mikrobiologischen Proben zur Bestimmung der mikrobioziden Wirksamkeit (Keimreduktionszahl) durchzuführen. Weiterhin wurde der Zerfall von H_2O_2 bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen numerisch simuliert.

Es konnte gezeigt werden, dass die handelsüblichen Sensoren eine Abhängigkeit von der H_2O_2 -Konzentration im Gas aufweisen, aber gleichzeitig Querempfindlichkeiten gegenüber dem Wassergehalt und der Temperatur im Gas besitzen. Ebenso konnte eine Korrelation der Sensorsignale mit den Keimreduktionszahlen hergestellt werden, welche aber durch die selben Querempfindlichkeiten begrenzt ist.

Zur Entwicklung eines kalorimetrischen Gassensors wurden verschiedene katalytisch passive sowie aktive Materialien hinsichtlich der Sensitivität für H_2O_2 untersucht. Mit den besten Materialien wurden unter Verwendung verschiedener Temperaturtransducer Sensorkonzepte erstellt und im Gasstrom vermessen.

Es konnte ein Gassensor mit einer hohen Sensitivität gegenüber H_2O_2 mit einer geringen Querempfindlichkeit gegenüber dem Wassergehalt und der Gastemperatur entwickelt werden.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	vii
Tabellenverzeichnis	xiii
Abbildungsverzeichnis	xv
1. Einleitung	1
1.1. Verpackungen in der heutigen Gesellschaft	1
1.2. Einsatz und Herstellung von H_2O_2	3
1.3. Einsatz von H_2O_2 in der Pharmazie	4
1.4. Ziel der Arbeit	6
2. Theoretische Grundlagen	9
2.1. Grundlagen der Thermodynamik	9
2.1.1. Wärmeübertragung	9
2.1.2. Enthalpie und Entropie in der Thermochemie	11
2.1.3. Katalyse und Reaktionsgeschwindigkeit	16
2.2. Sterilisation von Verpackungen	21
2.2.1. Sterilisationsverfahren und aseptische Verpackung	21
2.2.2. Bestimmung der Sterilität von aseptischen Verpackungen	24
2.3. Stand der Technik zum Nachweis von H_2O_2	26
2.4. Konzepte und Marktstudie zum Nachweis von H_2O_2 mit handelsüblichen Sensoren	33
3. Experimentelles	41
3.1. Simulation des Zerfalls von H_2O_2	41
3.2. Aufbau des Versuchsstandes	45
3.2.1. Temperaturen und Geschwindigkeiten	48
3.2.2. Berechnung der H_2O_2 -Konzentration im Versuchsstand	51

3.3. Aufbau zur Untersuchung der mikrobiologischen Tötungsrate	53
3.4. Aufbau zur Untersuchung der Gassensoren	55
3.5. Aufbau zur Untersuchung der verschiedenen Materialien	56
3.6. Herstellung der verschiedenen Passivierungsmaterialien	61
3.6.1. PFA	61
3.6.2. Nickel: galvanisch	62
3.7. Herstellung der verschiedenen Katalysatoren	63
3.7.1. Kupfer: galvanisch	63
3.7.2. Kupfer-Nickel: galvanisch	64
3.7.3. Manganoxid: galvanisch mit oder ohne Wärmebehandlung	64
3.7.4. Manganoxid: chemisch	65
3.7.5. Manganoxid: chemisch in Teflon	66
3.8. Verschiedene Aufbauten zur Realisierung eines H_2O_2 -Sensors	66
3.8.1. Fühleraufbau	66
3.8.2. Aufbau im TO-Gehäuse	68
3.8.2.1. Sensor ThermoT500	70
3.8.2.2. Sensor ThermoT50gal	71
3.8.2.3. Sensor ThermoT50galDiff	72
3.8.2.4. Sensor Pt100Chip	73
4. Ergebnisse	75
4.1. Reaktion von H_2O_2 , H_2O , O_2 , N_2 in der Gasphase	75
4.2. H_2O_2 -Empfindlichkeit handelsüblicher Gassensoren	81
4.3. Ergebnisse der Untersuchungen zur Bestimmung der mikrobiologischen Tötungsrate	85
4.4. Untersuchung verschiedener Materialien im 3-Sensoraufbau	89
4.4.1. Passivierungsmaterialien	89
4.4.1.1. Stahl	89
4.4.1.2. Teflon	92
4.4.1.3. Nickel: galvanisch	96
4.4.2. Katalysatoren	98
4.4.2.1. Kupfer: galvanisch	99
4.4.2.2. Kupfer-Nickel: galvanisch	104
4.4.2.3. Manganoxid: galvanisch	108
4.4.2.4. Manganoxid: galvanisch mit Wärmebehandlung	112

4.4.2.5.	Manganoxid: chemisch	116
4.4.2.6.	Manganoxid: chemisch in Teflon	120
4.4.2.7.	Diverse Thermoelemente	124
4.5.	Verschiedene Aufbauten zur Realisierung eines H_2O_2 -Sensors	136
4.5.1.	Fühleraufbau	136
4.5.2.	TO-Gehäuse	141
4.5.2.1.	Sensor ThermoT500	142
4.5.2.2.	Sensor ThermoT50gal	147
4.5.2.3.	Sensor ThermoT50galDiff	153
4.5.2.4.	Sensor Pt100Chip	158
5.	Diskussion	165
5.1.	Simulation des Zerfalls von H_2O_2	165
5.2.	H_2O_2 -Empfindlichkeit handelsüblicher Gassensoren	167
5.3.	Bestimmung der mikrobiologischen Tötungsrate mit handelsüblichen Sen- soren	171
5.4.	Untersuchung verschiedener Materialien im 3-Sensoraufbau	175
5.4.1.	Einzelbetrachtung der Passivierungsmaterialien	175
5.4.1.1.	Stahl	175
5.4.1.2.	Teflon	176
5.4.1.3.	Nickel: galvanisch	177
5.4.2.	Vergleichende Betrachtung der Passivierungsmaterialien	177
5.4.3.	Einzelbetrachtung der Katalysatoren	179
5.4.3.1.	Kupfer: galvanisch	179
5.4.3.2.	Kupfer-Nickel: galvanisch	180
5.4.3.3.	Manganoxid: galvanisch	181
5.4.3.4.	Manganoxid: galvanisch mit Wärmebehandlung	182
5.4.3.5.	Manganoxid: chemisch	184
5.4.3.6.	Manganoxid: chemisch in Teflon	185
5.4.4.	Vergleichende Betrachtung der Katalysatoren	187
5.4.5.	Diverse Thermoelemente	190
5.5.	Untersuchung verschiedener Aufbauten	192
5.5.1.	Fühleraufbau	192
5.5.2.	Einzelbetrachtung der Ausführungsformen im TO-Gehäuse	193
5.5.2.1.	ThermoT500	193

5.5.2.2. ThermoT50gal	195
5.5.2.3. ThermoT50galDiff	198
5.5.2.4. Pt100 Chipsensor	200
5.5.3. Vergleich der Ausführungsformen im TO-Gehäuse	203
6. Zusammenfassung und Ausblick	207
Literaturverzeichnis	211
A. Spezifikation H₂O₂	225
B. Patentschrift	227
C. Eigene Publikationen	249
C.1. <i>Physica status solidi A</i> (2009)	249
C.2. <i>VDI-Berichte</i> (2008)	256
C.3. <i>8. Dresdner Sensor-Symposium</i> (2007)	267
C.4. <i>Material Research Society Symposium Proceedings</i> (2007)	272
C.5. <i>Sensors</i> (2006)	279
C.6. <i>Lecturer Notes of the ICB Seminars</i> (2006)	290
C.7. <i>Electrochimica Acta</i> (2005)	302
C.8. <i>Sensors and Actuators B</i> 108 (2005)	309
C.9. <i>Proc. 5th Int. Conference on Semiconductor Micro- and Nanoelectronics</i> (2005)	317
C.10. <i>Technical Digest Eurosensors XVIII</i> (2004)	323
C.11. <i>Biomedizinische Technik</i> (2004)	328
D. Tagungsbeiträge	331
E. Lebenslauf	335

Tabellenverzeichnis

2.1. Maximale Temperaturerhöhungen im Gas bei dem kompletten Zerfall von H_2O_2 bei verschiedenen Konzentrationen.	12
2.2. Sterilisationsverfahren und geeignete Testkeime.	25
3.1. Verwendete Gassensoren im Sterilisationsgas und deren wichtigsten Eigenschaften.	56
3.2. Galvanikbad zur Nickelabscheidung.	62
3.3. Zusammensetzung des Galvanikbades zur Kupferabscheidung.	63
3.4. Zusammensetzung des Galvanikbades zur Abscheidung von Kupfer-Nickel. . .	64
3.5. Zusammensetzung des Galvanikbades zur Abscheidung von Manganoxid. . . .	65
5.1. Erzielte Sensitivitäten gegenüber H_2O_2 mit den verschiedenen Passivierungsmaterialien.	178
5.2. Langzeitstabilität der verschiedenen Passivierungsmaterialien.	178
5.3. Erzielte Sensitivitäten für H_2O_2 und die zugehörigen Genauigkeiten mit den verschiedenen Materialien.	187
5.4. Langzeitstabilität der verschiedenen Materialien.	188
5.5. Sensitivitäten einzelner Messungen und mögliche Ursachen der Degradation. .	190
5.6. Erzielte Sensitivitäten für H_2O_2 und die zugehörigen Genauigkeiten mit den verschiedenen Thermoelementen.	191
5.7. Erzielte Sensitivitäten für H_2O_2 und die zugehörigen Genauigkeiten mit den zwei Fühleraufbauten.	192
5.8. Sensorparameter des Sensors ThermoT500.	195
5.9. Sensorparameter des Sensors ThermoT50gal.	198
5.10. Sensorparameter des Sensors ThermoT50galDiff.	200
5.11. Sensorparameter des Sensors Pt100Chip.	202
5.12. Sensorparameter der einzelnen Ausführungsformen im TO-Gehäuse bei jeweils gleichartigen Messungen.	204

5.13. Sensorparameter der einzelnen Ausführungsformen im TO-Gehäuse einzelner Messungen.	205
---	-----

Abbildungsverzeichnis

2.1.	Verminderung der Aktivierungsenergie durch einen Katalysator.	17
3.1.	Versuchsstand zur wahlweisen Erzeugung von Wasserstoffperoxiddampf und Wasserdampf.	45
3.2.	Schemazeichnung des Versuchsstands zur wahlweisen Erzeugung von Wasserstoffperoxiddampf und Wasserdampf.	46
3.3.	Isometrische (a) und Schnittansicht (b) der Heizung zur Verdampfung des Aerosols.	47
3.4.	Temperaturen des Versuchsstandes bei Luft und zusätzlicher Wasserdosierung.	49
3.5.	Temperaturgradient des Versuchsstandes bei Luft und zusätzlicher Wasserdosierung.	50
3.6.	Gastemperaturen bei den verschiedenen Positionen.	51
3.7.	Laufzeit des Gases im Versuchsstand.	51
3.8.	Skizze (a) und Fotografie (b) des mikrobiologischen Probers.	54
3.9.	Skizze (a) und Fotografie (b) des Sensorhalters.	55
3.10.	Foto des 3-Sensoraufbaus (a) und eine Skizze (b) mit Bemaßung (alle Angaben in mm).	57
3.11.	Bestimmung des Faktors x aus den Ursprungsdaten (a) einer Messung im Gleichgewichtszustand (b).	59
3.12.	Berechnete und gemessene Temperatur am mittleren Sensor.	60
3.13.	Über die Temperaturen der beiden Referenzsensoren und des mittleren Sensors berechneter Messeffekt am mittleren Sensor.	61
3.14.	Skizze des Fühleraufbaus.	67
3.15.	Verschiedene Ausführungsformen des Fühleraufbaus mit 3 mm- (a) und 11 mm-Durchmesser (b).	67
3.16.	Skizze eines TO-Sockels (a) und eines fertiggestellten TO-Gehäuses (b). . . .	68
3.17.	Fotographie des Aufbaus im TO-Gehäuse.	69
3.18.	Aufbau im TO-Gehäuse mit 500 µm dicken Thermodrähten.	71

3.19.	Aufbau im TO-Gehäuse mit 50 µm dünnen Thermodrähten.	72
3.20.	Aufbau im TO-Gehäuse mit 50 µm dünnen Thermodrähten.	73
3.21.	Aufbau im TO-Gehäuse mit Pt100-Chip Sensoren.	74
4.1.	Relativer Stoffumsatz beim Zerfall von H_2O_2 unter Verwendung der klassischen Theorie für alle Stoffe (a) und für Hydroxylionen (b).	76
4.2.	Relativer Stoffumsatz beim Zerfall von H_2O_2 , berechnet mit 4 Reaktionen.	77
4.3.	Relativer Stoffumsatz beim Zerfall von H_2O_2 unter Verwendung von 25 Reaktionen für alle Stoffe (a) und für eine Auswahl an Stoffen (b).	78
4.4.	Relativer Stoffumsatz beim Zerfall von H_2O_2 unter Verwendung von 25 Reaktionen für H_2O_2 (a) und O_3 (b).	79
4.5.	Relativer Stoffumsatz beim Zerfall von H_2O_2 unter Verwendung von 25 Reaktionen für alle Stoffe (a) und für eine Auswahl (b) bei einer Dosierung von 1100 µl/s.	80
4.6.	Rohdaten der Messung zur Charakterisierung des TGS 816.	81
4.7.	Messpunkte mehrerer Messungen zur Charakterisierung des TGS 816.	82
4.8.	Normierte Widerstände mehrerer Messungen zur Charakterisierung des TGS 823.	83
4.9.	Widerstände mehrerer Messungen zur Charakterisierung des GGS 5333.	84
4.10.	Widerstände mehrerer Messungen zur Charakterisierung des GGS 6333.	84
4.11.	Messwerte mehrerer Messungen zur Charakterisierung des SO-A0.	85
4.12.	Mikrobiologische Tötungsrate in Abhängigkeit der H_2O_2 -Konzentration.	86
4.13.	Mikrobiologische Tötungsrate in Abhängigkeit der H_2O_2 -Dosis.	87
4.14.	Mikrobiologische Tötungsrate in Abhängigkeit der H_2O_2 -Ausgangskonzentration.	87
4.15.	Mikrobiologische Tötungsrate in Abhängigkeit der eingestellten Gastemperatur.	88
4.16.	Rohdaten der Messung zur Charakterisierung der Stahloberfläche.	90
4.17.	Am mittleren, stahlummantelten Sensor vorliegende, auf den katalytischen Zerfall des H_2O_2 zurückzuführende Temperaturerhöhung.	91
4.18.	Bei den verschiedenen Konzentrationen am mittleren, stahlummantelten Sensor auf den katalytischen Zerfall des H_2O_2 zurückzuführende Temperaturänderung.	91
4.19.	Aufnahmen des Stahlsensors vor (a) und nach (b) der Exposition in H_2O_2 -Atmosphäre.	92
4.20.	Rohdaten zur Charakterisierung einer Teflonoberfläche.	93

4.21. Messeffekt (Temperaturänderung) bei einer neu applizierten Teflonschicht. . .	94
4.22. Rohdaten einer weiteren Messung zur Charakterisierung einer Teflonoberfläche.	95
4.23. Messeffekt (Temperaturänderung) an einer neu applizierten Teflonschicht. . .	95
4.24. Temperaturverlauf der Messung zur Charakterisierung einer galvanisch ab- geschiedenen Nickelschicht.	96
4.25. Messeffekt und eingestellte Konzentrationen an H_2O_2 zur Charakterisierung einer galvanisch abgeschiedenen Nickelschicht.	97
4.26. Videomikroskopische Aufnahme der galvanisch abgeschiedenen Nickelschicht bei einer 25-fachen (a) und einer 175-fachen (b) Vergrößerung nach deren Herstellung.	97
4.27. Videomikroskopische Aufnahme der galvanisch abgeschiedenen Nickelschicht bei einer 25-fachen (a) und einer 175-fachen (b) Vergrößerung nach deren Vermessung in H_2O_2 -Atmosphäre.	98
4.28. Videomikroskopische Aufnahme der galvanisch abgeschiedenen Nickelschicht bei 1000-facher Vergrößerung nach Herstellung (a) und nach Vermessung (b) in H_2O_2 -Atmosphäre.	98
4.29. Temperaturverlauf zur Charakterisierung einer galvanisch abgeschiedenen Kupferschicht.	100
4.30. Messeffekt zur Charakterisierung einer galvanisch abgeschiedenen Kupfer- schicht.	100
4.31. Kalibrierpunkte und -gerade zur Charakterisierung einer galvanisch abge- schiedenen Kupferschicht.	101
4.32. Kalibrierpunkte zur Charakterisierung einer galvanisch abgeschiedenen Kup- ferschicht an zwei aufeinanderfolgenden Tagen.	102
4.33. Temperaturverlauf zur Charakterisierung einer galvanisch abgeschiedenen Kupferschicht bei fest eingestellter H_2O_2 -Konzentration.	102
4.34. Messeffekt aus Abbildung 4.33 zur Charakterisierung einer galvanisch abge- schiedenen Kupferschicht unter „stationären“ Bedingungen.	103
4.35. Videomikroskopische Aufnahme der galvanisch abgeschiedenen Kupferschicht bei einer 25-fachen (a) und 175-fachen (b) Vergrößerung nach deren Herstellung.	103
4.36. Videomikroskopische Aufnahme der galvanisch abgeschiedenen Kupferschicht bei einer 25-fachen (a) und einer 175-fachen (b) Vergrößerung nach deren Vermessung unter H_2O_2	104
4.37. Temperaturverlauf einer Messung zur Charakterisierung einer galvanisch ab- geschiedenen Kupfer-Nickelschicht.	105

4.38.	Messeffekt und eingestellte Konzentrationen von H_2O_2 zur Charakterisierung einer galvanisch abgeschiedenen Kupfer-Nickelschicht.	106
4.39.	Videomikroskopische Aufnahme der galvanisch abgeschiedenen Kupfer-Nickelschicht bei einer 25-fachen (a) und einer 175-fachen (b) Vergrößerung nach deren Herstellung.	106
4.40.	Videomikroskopische Aufnahme der galvanisch abgeschiedenen Kupfer-Nickelschicht bei einer 25-fachen (a) und einer 175-fachen (b) Vergrößerung nach deren Vermessung in H_2O_2 -Atmosphäre.	107
4.41.	Rohdaten einer Messung zur Charakterisierung einer galvanisch abgeschiedenen Manganoxidschicht.	109
4.42.	Temperaturerhöhung am, mit Mangan beschichteten Sensor, verursacht durch den katalytischen, exothermen Zerfall des H_2O_2	109
4.43.	Kalibrierpunkte und -gerade zur Charakterisierung des galvanisch abgeschiedenen Manganoxids.	110
4.44.	Messpunkte aus drei Messreihen des mit Manganoxid beschichteten Sensors.	111
4.45.	3D-videomikroskopische Aufnahme der galvanisch abgeschiedenen Manganoxidschicht bei einer 175-fachen Vergrößerung.	111
4.46.	3D-videomikroskopische Aufnahme der galvanisch abgeschiedenen Manganoxidschicht bei einer 175-fachen Vergrößerung nach drei Tagen Testbedingungen.	112
4.47.	Temperaturverlauf einer Messung zur Charakterisierung von wärmebehandeltem, galvanisch abgeschiedenem Manganoxid.	113
4.48.	Messeffekt und zugehörige H_2O_2 -Konzentrationen einer Messung mit thermisch behandeltem, galvanisch abgeschiedenen Manganoxid.	113
4.49.	Kalibriergerade einer Messreihe des mit Manganoxid beschichteten, wärmebehandelten Sensors.	114
4.50.	Messpunkte zweier Messreihen des mit Manganoxid beschichteten, wärmebehandelten Sensors.	115
4.51.	3D-videomikroskopische Aufnahme der galvanisch abgeschiedenen Manganoxidschicht vor (a) und nach (b) der Wärmebehandlung bei 175-facher Vergrößerung.	115
4.52.	3D-videomikroskopische Aufnahme der galvanisch abgeschiedenen Manganoxidschicht nach zwei Tagen unter Testbedingungen bei 175-facher Vergrößerung.	116

4.53. Temperaturkurven zur Charakterisierung von chemisch abgeschiedenem Manganoxid.	117
4.54. Auf den katalytischen Zerfall von H_2O_2 zurückzuführende Temperaturerhöhung am mit chemisch abgeschiedenem Manganoxid beschichteten Temperatursensor.	118
4.55. Messpunkte und linearer Fit der Messung eines mit Manganoxid beschichteten Temperatursensors.	118
4.56. Messwerte zweier Messreihen mit chemisch abgeschiedenem Manganoxid. . .	119
4.57. Videomikroskopische Aufnahme des Manganoxids unmittelbar nach dessen Herstellung.	119
4.58. 3D-videomikroskopische Aufnahme des Manganoxids, bei 25-facher (a) und 100-facher (b) Vergrößerung nach dessen Vermessung in H_2O_2 -Atmosphäre. .	120
4.59. Videomikroskopische Aufnahme der chemisch abgeschiedenen Manganoxidschicht nach zwei Messtagen unter Testbedingungen bei 50-facher Vergrößerung.	120
4.60. Temperaturkurven zur Charakterisierung von chemisch abgeschiedenem Manganoxid in Teflon.	121
4.61. Auf den katalytischen Zerfall von H_2O_2 zurückzuführende Temperaturerhöhung am mit, in Teflon gebundenem Manganoxid beschichteten Temperatursensor.	122
4.62. Messpunkte und linearer Fit einer Messung eines mit Manganoxid in Teflon beschichteten Temperatursensors.	123
4.63. Messpunkte von fünf Messungen eines mit Manganoxid in Teflon beschichteten Temperatursensors.	123
4.64. 3D-videomikroskopische Aufnahme des Manganoxids in Teflon gebunden, bei 25-facher (a) und 175-facher (b) Vergrößerung nach dessen Herstellung. . . .	124
4.65. 3D-videomikroskopische Aufnahme des Manganoxids in Teflon gebunden, bei 25-facher (a) und 175-facher (b) Vergrößerung nach mehreren Stunden in H_2O_2 -Atmosphäre.	124
4.66. Aufnahmen der (a)Fe/CuNi-, (b)Ni/CrNi-, (c)Cu/CuNi-, (d)NiCr/CuNi- und (e)Pt/PtRh-Thermoelemente.	125
4.67. Temperaturkurven zur Charakterisierung eines Fe/CuNi-Thermoelements (Typ J).	126
4.68. Resultierender Messeffekt an einem Fe/CuNi-Thermoelement (Typ J) bei verschiedenen H_2O_2 -Konzentrationen.	126
4.69. Messpunkte und Kalibriergerade des Fe/CuNi-Thermoelements (Typ J). . .	127

4.70.	Temperaturkurven zur Charakterisierung eines NiCr/Ni-Thermoelements (Typ K).	128
4.71.	Am NiCr/Ni-Thermoelement (Typ K) auftretender Messeffekt bei den jeweils erzielten H_2O_2 -Konzentrationen.	129
4.72.	Kalibrierfunktion des NiCr/Ni-Thermoelements (Typ K) über den gesamten, getesteten Konzentrationsbereich.	129
4.73.	Temperaturkurven zur Charakterisierung eines Cu/CuNi-Thermoelements (Typ T).	130
4.74.	Temperaturerhöhung an einem Cu/CuNi-Thermoelement (Typ T), verursacht durch den exothermen Zerfall von H_2O_2 .	131
4.75.	Messpunkte und Kalibriergerade eines Cu/CuNi-Thermoelements (Typ T).	131
4.76.	Temperaturkurven zur Charakterisierung eines NiCr/CuNi-Thermoelements (Typ E).	132
4.77.	Auf den exothermen Zerfall des H_2O_2 zurückzuführender Messeffekt an einem NiCr/CuNi-Thermoelement (Typ E).	133
4.78.	Messpunkte und Kalibriergerade des NiCr/CuNi-Thermoelements (Typ E).	133
4.79.	Temperaturkurven zur Charakterisierung eines Pt/PtRh-Thermoelements (Typ S).	134
4.80.	Messeffekt am Pt/PtRh-Thermoelement (Typ S) bei den verschiedenen Betriebszuständen.	135
4.81.	Kalibrierfunktion des Pt/PtRh-Thermoelements (Typ S).	135
4.82.	Temperaturkurven zur Charakterisierung des 3 mm-Fühleraufbaus mit Typ J Thermoelementen.	137
4.83.	Messeffekt des 3 mm-Fühleraufbaus mit Typ J Thermoelementen.	137
4.84.	Messpunkte zur Charakterisierung eines 3 mm-Fühleraufbaus mit Typ J Thermoelementen.	138
4.85.	Videomikroskopische Aufnahme des 3 mm-Aufbaus mit Typ J Thermoelementen vor (a) und nach (b) deren Vermessung.	139
4.86.	Temperaturkurven zur Charakterisierung eines 11 mm-Fühleraufbaus mit Typ J Thermoelementen.	140
4.87.	Messeffekt eines 11 mm-Fühleraufbaus mit Typ J Thermoelementen.	140
4.88.	Kalibrierpunkte der Messung zur Charakterisierung eines 11 mm-Fühleraufbaus mit Typ J Thermoelementen.	141
4.89.	Videomikroskopische Aufnahme des 11 mm-Aufbaus mit Typ J Thermoelementen vor (a) und nach (b) deren Vermessung.	141

4.90. Temperaturkurven zur Charakterisierung eines Sensors der Ausführungsform ThermoT500.	142
4.91. Messeffekt des H_2O_2 -Sensors ThermoT500.	143
4.92. Messpunkte und Kalibriergerade des H_2O_2 -Sensors ThermoT500 über alle Messpunkte.	144
4.93. Messpunkte bei verschiedenen H_2O_2 -Konzentrationen und Kalibriergerade (für Werte bei einer Ausgangskonzentration von 35 % H_2O_2) des H_2O_2 -Sensors ThermoT500.	145
4.94. Messeffekt des H_2O_2 -Sensors ThermoT500 bei unterschiedlichen Gastemperatureinstellungen.	145
4.95. Abhängigkeit des Signals des H_2O_2 -Sensors ThermoT500 von der eingestellten Gastemperatur.	146
4.96. Messpunkte des ThermoT500-Sensors an neun verschiedenen Messtagen. . .	146
4.97. Fotografie des ThermoT500-Sensors nach dessen Verwendung.	147
4.98. Temperaturkurven zur Charakterisierung des Sensors ThermoT50gal.	148
4.99. Messeffekt des H_2O_2 -Sensors ThermoT50gal.	148
4.100. Messpunkte und Kalibriergerade des H_2O_2 -Sensors ThermoT50gal.	149
4.101. Temperaturkurven zur Charakterisierung des Sensors ThermoT50gal bei unterschiedlichen Gastemperatureinstellungen und H_2O_2 -Dosierungen.	150
4.102. Messeffekt des H_2O_2 -Sensors ThermoT50gal.	150
4.103. Messpunkte und Kalibriergerade des H_2O_2 -Sensors ThermoT50gal.	151
4.104. Messpunkte und Kalibriergerade des H_2O_2 -Sensors ThermoT50gal über der eingestellten Gastemperatur.	152
4.105. Messpunkte des ThermoT50gal-Sensors an verschiedenen Messtagen.	152
4.106. Fotografie eines ThermoT50gal-Sensors nach dessen Verwendung.	153
4.107. Temperaturkurven zur Charakterisierung des Sensors ThermoT50galDiff. . .	154
4.108. Messeffekt des H_2O_2 -Sensors ThermoT50galDiff.	154
4.109. Messpunkte und Kalibriergerade des H_2O_2 -Sensors ThermoT50galDiff. . . .	155
4.110. Temperaturkurven zur Charakterisierung des Sensors ThermoT50galDiff bei unterschiedlichen Gastemperaturen.	156
4.111. Messeffekt des H_2O_2 -Sensors ThermoT50galDiff bei unterschiedlichen Gastemperaturen.	156
4.112. Abhängigkeit des Messeffekts des H_2O_2 -Sensors ThermoT50galDiff bei verschiedenen Gastemperaturen.	157
4.113. Messpunkte des Sensors ThermoT50galDiff an neun verschiedenen Messtagen.	157

4.114. Fotografie des Sensors ThermoT50galDiff nach dessen Vermessung unter H_2O_2 -Atmosphäre.	158
4.115. Temperaturkurven zur Charakterisierung des H_2O_2 -Sensors Pt100Chip. . . .	159
4.116. Messeffekt des H_2O_2 -Sensors Pt100Chip.	159
4.117. Messpunkte und Kalibriergerade des H_2O_2 -Sensors Pt100Chip.	160
4.118. Temperaturkurven zur Charakterisierung des H_2O_2 -Sensors Pt100Chip bei verschiedenen Gastemperaturen.	161
4.119. Messeffekt des H_2O_2 -Sensors Pt100Chip bei verschiedenen Gastemperaturen.	161
4.120. Messpunkte des H_2O_2 -Sensors Pt100Chip bei unterschiedlichen Gastemperaturen.	162
4.121. Kalibrierpunkte des H_2O_2 -Sensors Pt100Chip an neun verschiedenen Mess- tagen.	162
4.122. Fotografie des Sensors Pt100Chip nach dessen Kontakt zu H_2O_2	163
5.1. Simulierter H_2O_2 -Zerfall bei unterschiedlichen Temperaturen.	165
5.2. H_2O_2 -Empfindlichkeit des TGS 816.	167
5.3. H_2O_2 -Empfindlichkeit des TGS 823.	168
5.4. H_2O_2 -Empfindlichkeit des GGS5333.	169
5.5. H_2O_2 -Empfindlichkeit des GGS6333.	170
5.6. H_2O_2 -Empfindlichkeit des SO-A0.	171
5.7. Sensorsignal des TGS 816 über den bei verschiedenen Betriebszuständen er- reichten Tötungsraten (log-Raten).	172
5.8. Sensorsignal des TGS 823 über den bei verschiedenen Betriebszuständen er- reichten Tötungsraten (log-Raten).	173
5.9. Sensorsignal des GGS5333 über den bei verschiedenen Betriebszuständen er- reichten Tötungsraten (log-Raten).	173
5.10. Sensorsignal des GGS6333 über den bei verschiedenen Betriebszuständen er- reichten Tötungsraten (log-Raten).	174
5.11. Sensorsignal des SO-A0 über den bei verschiedenen Betriebszuständen er- reichten Tötungsraten (log-Raten).	175
5.12. Bilder des Edelstahl gemantelten Sensors vor der Beschichtung (a) mit Teflon und nachher (b).	176
5.13. Messwerte mit deren Standardabweichung und Kalibriergerade der galvanisch abgeschiedenen Kupferschicht.	180
5.14. Messpunkte mit deren Standardabweichung aller Messungen mit galvanisch abgeschiedenem Manganoxid.	182

5.15.	Messpunkte mit deren Standardabweichungen aller Messungen mit galvanisch abgeschiedenem und wärmebehandeltem Manganoxid.	183
5.16.	Gemittelte Messpunkte aller Messungen mit deren Standardabweichung des chemisch abgeschiedenen Manganoxids.	185
5.17.	Gemittelte Messpunkte aller Messungen mit deren Standardabweichung des in Teflon gebundenen Manganoxids.	186
5.18.	Messpunkte mit deren Standardabweichungen aller Messungen des Sensors ThermoT500.	195
5.19.	Messpunkte mit deren Standardabweichungen aller Messungen des Sensors ThermoT50gal.	197
5.20.	Messpunkte mit deren Standardabweichungen aller Messungen des Sensors ThermoT50galDiff.	200
5.21.	Messpunkte mit deren Standardabweichungen aller Messungen des Sensors Pt100Chip.	202
5.22.	Über mehrere Messtage gemittelte Sensitivitäten der einzelnen Sensoren. . .	205

1. Einleitung

1.1. Verpackungen in der heutigen Gesellschaft

Laut „Verordnung über die Vermeidung und Verwertung von Verpackungsabfällen“ §3 Absatz 1 Satz 1 sind Verpackungen [1]:

§3 Absatz 1 Satz 1 VerpackV:

Aus beliebigen Materialien hergestellte Produkte zur Aufnahme, zum Schutz, zur Handhabung, zur Lieferung oder zur Darbietung von Waren, die vom Rohstoff bis zum Verarbeitungserzeugnis reichen können und vom Hersteller an den Vertreiber oder Endverbraucher weitergegeben werden...

Aus dieser Definition wird die Notwendigkeit von Verpackungen sowie deren Hauptaufgaben deutlich. Während einige der Aufgaben lediglich dem Marketing dienen, sind andere für die Versorgung der Bevölkerung mit Produkten bzw. Gütern von großer Bedeutung. Hierbei können Produkte in verschiedensten Formen (flüssig, fest, pulverförmig, etc.) sowie aus den verschiedensten Bereichen der Wirtschaft (Lebensmittelindustrie, Pharmazie, etc.) kommen. Aus dieser Definition lässt sich, unabhängig von dem zu verpackenden Produkt, die Funktion von Verbrauchsverpackungen in z.B. fünf Aufgaben unterteilen [2]:

Schutz - Der direkte Kontakt der Produkte mit der Umgebung soll verhindert werden, um z.B. den vorzeitigen Verderb zu verhindern.

Verpackung - Die Handhabung der Produkte wird ermöglicht.

Transport - Der einfache und sichere Transport der Produkte wird gewährleistet.

Darstellung - Die attraktive Darstellung der Produkte wird durch die Verpackungen gesichert.

Information - Informationen wie z.B der Markenname, das Verfallsdatum, etc. werden erkennbar gemacht.

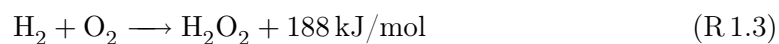
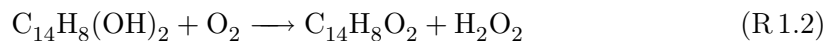
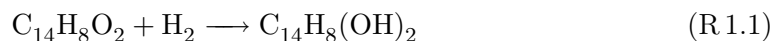
Für den Verbraucher und damit auch für den Verkäufer ist der Schutz der Güter von größtem Interesse, da bei Öffnen der Verpackung die Produkte in einwandfreiem Zustand vorliegen sollen. Gerade im Bereich der Medizin, der Pharmazie und der Lebensmittelindustrie können durch einen fehlerhaften Schutz (Verpackung) gesundheitsschädliche Veränderungen am Produkt auftreten, die im Extremfall auch zum Tod führen können. Durch falsche bzw. fehlerhafte Verpackungen können enorme (Volks-)wirtschaftliche Schäden entstehen. In den Medien wird immer wieder von verdorbenen Lebensmitteln berichtet, deren Ursache eine fehlerhafte Verpackung ist. Im November 2005 berichtete z.B. die sda, dass eine Firma 30 Mio. Liter Babymilch zurückziehen muss, da diese mit Isopropylthioxantone (ITX) verseucht war, was durch die Reaktion der Babymilch mit der Tinte der Verpackung hervorgerufen wurde.

Bei leicht verderblichen bzw. lang zu lagernden Produkten oder steril zu benutzenden pharmazeutischen und medizinischen Produkten wird neben der Hochtemperaturbehandlung, dem Gefriertrocknen, dem Vakuumverpacken, der Bestrahlung, der Pasteurisierung, der definierten Atmosphäre, der Nutzung von antimikrobiellen Chemikalien, u.a. oftmals eine *aseptische* Verpackung der Güter gewählt [3, 4]. Bei diesem Typ der Verpackung wird ein keimfreies Produkt in steriler Umgebung in eine vor Ort desinfizierte Verpackung gefüllt und anschließend verschlossen. Insbesondere bei der aseptischen Verpackung sind besondere Anforderungen an die Abfüllmaschinen und das Verpackungsmaterial gestellt [5, 6]. Die Abfüllmaschinen müssen beständig gegenüber Reinigungs- und Sterilisationsmitteln sein [7], die Verpackungsmaterialien dürfen weder mit den Produkten noch mit dem Sterilisationsmittel reagieren und die Materialkombination der Verpackung muss so gewählt sein, dass eine anschließende Verkeimung des Produktes ausbleibt [8]. Aseptische Verpackungen lassen sich durch physikalische Methoden wie die Wärmebehandlung (überhitzter oder trockener Dampf) oder Strahlung (Gammastrahlung, Elektronenstrahl, Ultraviolett-Strahlung), oder durch chemische Sterilisationsverfahren bzw. deren Kombinationen realisieren [5, 8, 9]. Bei den chemischen Verfahren wird die Verpackung mit einer desinfizierenden Chemikalie in Kontakt gebracht, welche unmittelbar wieder aus der Verpackung entfernt wird. Während Ethylenoxid von der *Food and Drug Administration* (FDA) als Sterilisationsmittel für Lebensmittel verboten ist und für Pharmazeutika nur bedingt eingesetzt werden soll [10], setzt sich Wasserstoffperoxid (H_2O_2) als Sterilisationsmittel immer mehr durch [6, 11].

1.2. Einsatz und Herstellung von H_2O_2

H_2O_2 wird heutzutage vielfach in der Industrie als Oxidationsmittel eingesetzt. Wesentliche Industriezweige sind die Papierindustrie, die chemische Industrie, die Textilindustrie und der Umweltschutz. Sparten mit weniger Bedarf sind z.B. die Medizin, die Pharmazie und die Lebensmittelindustrie. Der jährliche Gesamtbedarf an H_2O_2 beträgt ca. 2,2 Mio. Tonnen weltweit, wobei der grösste Anteil (ca. 60 %) zur Bleiche verwendet wird [12]. H_2O_2 gilt als „grüne“ Chemikalie, da bei deren Verwendung als Abfallprodukte lediglich H_2O und O_2 entstehen. Aus diesem Grund wird H_2O_2 oftmals geeigneteren aber weniger umweltverträglichen Chemikalien vorgezogen. In der Lebensmittel- und Pharmaindustrie ist zum aseptischen Verpacken von Lebensmitteln bzw. Pharmazeutika H_2O_2 als Sterilisationsmittel eben aus Gründen der Umweltverträglichkeit den Chemikalien Formaldehyd, Glutaraldehyd und Ethylenoxid vorzuziehen.

Die Herstellung von H_2O_2 stellt jedoch bis heute ein energie- und chemieintensives Verfahren dar. Am weitesten verbreitet ist das Anthrachinon-Verfahren, welches 1939 von der IG Farbenindustrie zum Patent angemeldet wurde [13]:



Bei diesem Verfahren wird Anthrachinon durch die Reaktion mit H_2 zu Anthrahydrochinon umgewandelt (R 1.1), welches wiederum durch Reaktion mit O_2 zu Anthrachinon zurückverwandelt wird (R 1.2). Hierbei entsteht mit einer Ausbeute von ca. 100 % H_2O_2 . Für die Gesamtreaktion (R 1.3) muss von aussen die Energie von 188 kJ/mol zugeführt werden.

Weitere, selten eingesetzte Verfahren zur Herstellung von H_2O_2 im industriellen Maßstab sind die „Oxidation von Alkoholen“ [14] und die „Elektrochemische Synthese“ [15]. Neue Ansätze stellen die Herstellung über eine Direktsynthese von O_2 mit H_2 , die Photokatalyse, den Einsatz von Brennstoffzellen [16], die Synthese aus $CO/O_2/H_2O$ -Gemischen, die Enzymkatalyse und die Sauerstoffreduktion dar. Weiterhin existieren noch einige

Methoden, um H_2O_2 , im Labormaßstab herzustellen, wie z.B. durch die Synthese von Bariumperoxid mit Schwefelsäure.

1.3. Einsatz von H_2O_2 in der Pharmazie

Wasserstoffperoxid ist seit seiner Entdeckung (1818) für pharmazeutische Anwendungen ausgiebig erforscht worden. Viele Infektionskrankheiten lassen sich hiermit behandeln, da scheinbar eine Übersäuerung des Körpers durch H_2O_2 neutralisiert werden kann. Mittels H_2O_2 wurden bis heute eine Vielzahl an Krankheiten mehr oder weniger erfolgreich behandelt:

- Im März 1888 veröffentlichte erstmals Dr. Love die Anwendung von H_2O_2 bei der Heilung von Uteruskrebs, Asthma, Keuchhusten, Scharlachfieber und Diphtherie. Er berichtet von dem Verschwinden der Symptome innerhalb von 3 bis 4 Tagen.
- 1924 berichteten die Armeearzte Dr. Oliver und Dr. Murphy die erfolgreiche Heilung eines Grippevirus, der in 80 % der Fälle zum Tode führte. Sie spritzten den Patienten eine 3 %ige H_2O_2 -Lösung (60 mL) verdünnt mit 240 mL physiologischer Salzlösung direkt in die Venen.
- In den 1940ern machte „Father Richard Willhelm“ eine weitere Pionierarbeit auf dem Gebiet der Behandlung mit Wasserstoffperoxid und eröffnete damit die heute bekannte Wasserstoffperoxid- oder Sauerstofftherapie.
- Dr. Farr veröffentlichte 1986 einen Beitrag mit dem Titel „The therapeutic use of intravenous hydrogen peroxide“ und griff den Gedanken von „Father Richard Willhelm“ auf.

Die Liste der Publikationen und Heilerfolge lässt sich nahezu endlos fortsetzen. Verdünnungen oder Mischungen von H_2O_2 lassen sich für die Bekämpfung von:

- Krankheiten der Nase, des Rachens, der Atmungsorgane wie Katharr, Asthma, Schnupfen, Grippe, Entzündungen der Bronchien und des Rachens, Angina, Pseudo Krupp, Keuchhusten, Tuberkulose, Diphtherie und Scharlach,
- Entzündungen und ansteckende Krankheiten des Verdauungstraktes wie Übersäuerung, Magenentzündungen, Magengeschwüre, Magenblutungen, Vergiftungen, Verstopfungen, Durchfälle, Typhoides-Fieber, Cholera, Gelbfieber und Thyphus,

- Entzündungen und ansteckende Augenkrankheiten wie Hornhaut-, Augenlider- und Augenentzündungen, Hornhauttrübungen,
- Entzündungen und eiternde Krankheiten der Ohren, Mittelohrentzündungen und Tubenkatharr,
- Krankheiten der Mundhöhle und der Zähne wie Abszesse der Alveolen, Gaumen- und Zahnfleischentzündungen und Blutungen, Karies und Zahnfäulnis,
- chronische und akute Geschwüre wie Abszesse, Bubonen, Karbunkel, Krebs, Lupus, Aftergeschwüre, Analfisteln und Hämorrhoiden,
- Krankheiten des Uro-Genitaltraktes wie Gonorrhö (Tripper), chronischer Tripper, Harnwegentzündungen, Paraphimosen, Ausfluss, Entzündungen der Vulva und der Vagina, Muttermund-, Gebärmutter- und Gebärmutter Schleimhautentzündungen, Gebärmutterkrebs, Vaginalabszesse, Vaginalfisteln, Geschwüre, Blasenentzündungen, Nieren- und Nierenbeckenentzündungen, Diabetes I+II und
- Hautkrankheiten wie Ekzeme, Psoriasis, Erysipel, Juckreiz, Sonnenbrand, Akne, Entzündungen der Haut durch Mücken- und Moskitostiche, Herpes zoster, Flechten, Windpocken, Frostbeulen, aufgesprungene Hände und Sommersprossen einsetzen.

Heutzutage findet H_2O_2 die meiste Verbreitung bei der Sterilisation von medizinischen und pharmazeutischen Produkten und für Mundspülungen, Sterilisationslösungen für Kontaktlinsen, für die Wundsterilisation und bei der Sauerstofftherapie.

Die Einträge in der 5. Auflage des „Europäischen Arzneibuches“ geben Auskunft über Prüfung und Lagerung von 3 %iger und 30 %iger Wasserstoffperoxidlösung. Bei der medizinischen Verwendung von H_2O_2 darf jedoch eine kritische Menge an zugefügten, mitunter gesundheitsschädlichen Stabilisatoren, nicht überschritten werden. In dem Eintrag ist eine Anweisung gegeben, wie die Lösung auf den entsprechenden Gehalt an Stabilisatoren getestet werden kann. In Patent DE 3602951/A1 [17] wird beispielsweise eine Mundspülung vorgeschlagen, die 3 % bis 5 % H_2O_2 enthält und für die Heil- oder prophylaktische Behandlung verschiedener Symptome geeignet ist. Die heilende Wirkung wird auf die chemomechanische Wirkung des Wasserstoffperoxids bei dessen Zersetzung zurückgeführt. Hier werden Luftbläschen gebildet, die die Ansiedlung von anaeroben Bakterien verhindern. Ein Kaugummi mit zahnbleichender Wirkung, welches laut Patentschrift 0,1 % bis 90 % H_2O_2 enthalten kann, wird in Patent KR1020040104108 A [18] beschrieben. In einem weiteren Patent (US 5741525) [19] wird eine Mischung zur Unterstützung der Vaginalflora

beschrieben; hierbei soll insbesondere die Schutzfunktion unterstützt bzw. aufrecht gehalten werden. Ein System zur Reinigung von Kontaktlinsen wird in Patent WO 94/00159 [20] aufgeführt. Ein großes Problem stellt hierbei die Entfernung von H_2O_2 -Rückständen auf bzw. in den Kontaktlinsen nach deren Reinigung in H_2O_2 -Lösung dar. Dies wird erfindungsgemäß mit einer Spülung, welche beispielsweise Thioharnstoff, Natriumthiosulfat, Ascorbinsäure etc. enthält, gelöst. Eine synergistische antimikrobielle, dermatologische und ophthalmologische Zubereitung, welche ein Chlorit (z.B. Metallchlorit) und Wasserstoffperoxid enthält, wird in Patent DE 699 23 987 T2 [21] beschrieben. Die Zubereitung eignet sich, um Artikel oder Oberflächen zu desinfizieren, als topisches Antiseptikum zum Auftragen auf Körperteile, zur Verhinderung von Narbenbildung, zur Behandlung dermatologischer Krankheiten wie etwa Wunden, Verbrennungen, Geschwüre und Schuppenflechten sowie zur Behandlung ophthalmologischer Krankheiten. Gerade in diesem Patent wird die Vielseitigkeit von H_2O_2 in der Pharmazie deutlich.

1.4. Ziel der Arbeit

Bei der aseptischen Verpackung von Lebensmitteln und Pharmazeutika kommt H_2O_2 unter anderem wegen der umweltverträglichen Eigenschaften als Sterilisationsmittel vermehrt zum Einsatz. Im wesentlichen existieren zwei Sterilisationsverfahren mit H_2O_2 : die Flüssigsterilisation und die Dampfsterilisation. Während der Sterilisation mit beiden Verfahren ist die Kenntnis über die eingebrachte (bzw. aufgebrachte) Konzentration an Wasserstoffperoxid auf das Sterilisationsgut von starkem Interesse, da hiervon die Sterilisationswirkung bzw. mikrobiozide Wirksamkeit des Prozesses abhängt. Während die Bestimmung der H_2O_2 -Konzentration in der flüssigen Phase relativ einfach (z.B. über Dichtebestimmung) durchführbar ist, existiert heutzutage kein kostengünstiges Verfahren, mit welchem die H_2O_2 -Konzentration bei der Dampfsterilisation bestimmt werden kann. Bei der H_2O_2 -Dampfsterilisation werden H_2O_2 -Konzentrationen von bis zu 10 Vol.-% bei Temperaturen von bis zu 300 °C erzielt. Auf dem Markt sind derzeit Messverfahren verfügbar, welche jedoch einen hohen apparativen Aufwand erfordern oder nicht für die „on-line“-Bestimmung der H_2O_2 -Konzentration geeignet, oder im Erwerb zu teuer sind.

Aus den genannten Gründen soll in dieser Arbeit ein Messverfahren entwickelt werden, mit dem „on-line“ die H_2O_2 -Konzentration während der Sterilisation mit Wasserstoffperoxiddampf bei hohen Temperaturen und Konzentrationen durchgeführt werden kann. Ein Ziel der Arbeit ist die Entwicklung eines H_2O_2 -Gassensors für hohe Temperaturen und ho-

he H_2O_2 -Konzentrationen zur Überwachung und Regelung von industriellen, aseptischen Abfüllanlagen.

Eine weitere Aufgabenstellung ist die Untersuchung der Einsatzmöglichkeit kommerziell erhältlicher Gassensoren für die „on-line“-Überwachung der H_2O_2 -Konzentration bzw. der mikrobioziden Wirksamkeit bei der Sterilisation mit H_2O_2 -Dampf.

Für die Durchführung der Untersuchungen muss ein Versuchsstand zur Realisierung der Bedingungen, welche bei aseptischen Verpackungsanlagen auftreten, aufgebaut werden. Der Versuchsstand muss mit geeigneten Methoden charakterisiert werden, um eine Kalibrierung der verschiedenen Messverfahren zu ermöglichen.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Grundlagen der Thermodynamik

Im folgenden sollen die thermodynamischen Grundlagen zur Beschreibung der Vorgänge im Versuchsstand erläutert werden. Hierzu zählen die thermischen Vorgänge im Versuchsstand sowie die thermochemischen Vorgänge im Gas und an den Oberflächen der Sensoren.

2.1.1. Wärmeübertragung

In einem gasdurchströmten System wird zu jedem Zeitpunkt Energie in Form von Wärme zwischen dem Gas und dem System ausgetauscht. Die Energiemenge hängt darin von der Art der Strömung, der Temperaturdifferenz zwischen Gas und System und den Wärmekapazitäten und -leitfähigkeiten ab. Die Wärmeleitung kann in drei Fälle unterteilt werden [22]:

- Wärmeleitung,
- Wärmestrahlung,
- Konvektion.

Während die Wärmestrahlung durch z.B. elektromagnetische Wellen im betrachteten System vernachlässigbar klein ist, treten die Wärmeleitung und Konvektion in den Vordergrund. Bei der Wärmeleitung wird Energie in Form von kinetischer Energie von einem Atom auf die benachbarten Atome übertragen. Die Konvektion ist die Wärmeübertragung durch sich bewegende Teilchen, welche Energie von einem Ort zum anderen transportieren. Es ist also zu erwarten dass dieser Mechanismus der dominierende in strömenden Medien ist. Die Wärmeleitung dominiert dagegen in festen Medien.

Die Wärmeleitung in homogenen und isotropen Medien kann als linear angesehen werden und es gilt die 1. Fouriesche Gleichung der Wärmeleitung:

$$\dot{q} = -\lambda * \frac{dT}{dZ} \quad (2.1)$$

mit der Wärmestromdichte $\dot{q} = \dot{Q}/A$ (\dot{Q} - Wärmestrom, A - Querschnittsfläche), der Wärmeleitzahl λ und dem Temperaturgradienten dt/dZ .

Für die Wärmeleitung durch eine ebene Wand ergibt sich damit:

$$\frac{\Delta z}{\lambda} = -\frac{\Delta T}{\dot{q}} \quad (2.2)$$

Der Temperaturverlauf in der Wand ist folglich linear. Der Energietransport durch Wärmeleitung ist im Vergleich zur Wärmeübertragung durch Konvektion langsam. Beim Wärmeübergang von einer festen Wand auf ein strömendes Medium muss die Wärme zunächst durch die Prandtlsche Grenzschicht (laminare Strömung an der Grenzfläche) hindurch übertragen werden. Für die Wärmeübertragung durch Konvektion gilt:

$$\dot{q} = \alpha * \Delta T = \alpha * (T_{\text{Wand}} - T_{\text{Fluid}}) \quad (2.3)$$

worin α der Wärmeübergangskoeffizient, T_{Wand} die Temperatur der Wand und T_{Fluid} die mittlere Temperatur des Mediums ist.

Der Wärmeübergangskoeffizient α kann über die Nusseltzahl (Nu) berechnet werden:

$$\alpha = \frac{\lambda}{L} * Nu \quad (2.4)$$

mit der Wärmeleitfähigkeit des Mediums λ und der charakteristischen Länge L . Die Nusseltzahl setzt sich wiederum aus der Reynoldszahl (Re) und der Prandtlzahl (Pr) für längsdurchströmte Rohre folgendermassen zusammen [23]:

$$Nu = 0,02 * Re^{0,8} * Pr^{0,43} \quad (2.5)$$

mit

$$Re = \frac{\nu * L * \rho}{\eta}, Pr = \frac{\eta * c_p}{\lambda} \quad (2.6)$$

worin ν die Strömungsgeschwindigkeit, η die Viskosität, c_p die Wärmekapazität und ρ die Dichte des Mediums ist. Für querangeströmte Rohre (Temperaturfühler in Gasstrom) gilt folgender Zusammenhang für die Nusseltzahl:

$$Nu = 0,21 * Re^{0,62} * Pr^{0,38} \quad (2.7)$$

Für die Berechnung des Wärmedurchgangs durch eine Rohrwand in ein Medium, welches durch das Rohr strömt, müssen die Gleichungen (2.2) und (2.3) miteinander verknüpft werden und es ergibt sich:

$$\dot{Q} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha} + \frac{d}{\lambda}} * A_m * \Delta T \quad (2.8)$$

mit ΔT - Temperaturdifferenz aus Rohraussenwand und innerer Fluidtemperatur und der mittleren Fläche $A_m = (A_{\text{aussen}} - A_{\text{innen}})/2$.

2.1.2. Enthalpie und Entropie in der Thermochemie

Die innere Energie (U) eines Systems besteht aus der thermischen Energie (ungerichtete Bewegung der Moleküle), der chemischen Bindungsenergie und der potentiellen Energie der Atomkerne. Hinzu kommen Wechselwirkungen mit elektrischen und magnetischen Dipolen. Die Änderung der inneren Energie kann durch eine Änderung der Wärme (q) oder durch Arbeit (w), welche vom System geleistet bzw. am System verrichtet wird, verursacht werden (Erster Hauptsatz der Thermodynamik):

$$dU = dq + dw \quad (2.9)$$

In Gleichung 2.9 besteht die Änderung der Arbeit dw aus irgendeiner „extra“ verrichteten Arbeit w_e und der Volumenarbeit gegen den Aussendruck $-p_a * dV$, so dass für dw gilt:

$$dw = dw_e - p_a * dV \quad (2.10)$$

Die Änderung der zugeführten Wärme ändert den Zustand des Systems z.B. in Form einer Temperaturerhöhung, so dass bei infinitesimalen Wärmeübergängen die Temperaturerhöhung (dT) proportional der übertragenen Wärme ist:

$$dq = C * dT \quad (2.11)$$

mit C = Wärmekapazität.

Wird keine Volumenänderung und andersartige Arbeit am System erlaubt, dann ergibt sich

$$dU = (dq)_V \quad (2.12)$$

Wird aber das Volumen eines Systems nicht konstant gehalten, wie dies in vielen realen Prozessen der Fall ist, wird die Änderung der inneren Energie kleiner sein als die Änderung

der Wärme ($dU < dq$). Es ist daher äusserst zweckmässig, eine neue Grösse zu definieren, welche die Wärmeänderung bei konstantem Druck beschreibt:

$$dH = (dq)_p \quad (2.13)$$

Die Enthalpie (H) ist folgendermaßen definiert:

$$H = U + pV \quad (2.14)$$

und erfüllt Gleichung (2.13). Der Beweis wird hier nicht geführt, kann aber in der einschlägigen Literatur nachvollzogen werden (siehe [24]). Da U , p und V Zustandsgrössen sind, ist H eine Zustandsfunktion. Es ist zu beachten, dass der Term pV nicht eine Volumenarbeit ausdrückt, wie dies oft fälschlich angenommen wird.

Aus Gleichung (2.13) geht hervor, dass ein beobachteter Wärmeübergang einer chemischen Reaktion bei konstantem Druck einer Änderung der Enthalpie entspricht. Daraus ergibt sich die Definition, dass eine positive Enthalpieänderung ($\Delta H > 0$) einer endothermen und eine negative Enthalpieänderung ($\Delta H < 0$) einer exothermen Reaktion entspricht. Für den Zerfall von H_2O_2 beträgt die Enthalpieänderung -98 kJ/mol . Somit beträgt die konzentrationsabhängige Temperaturerhöhung beim Zerfall von H_2O_2 [25] nach Gleichung (2.11) und (2.13):

$$\Delta T = c_{\text{H}_2\text{O}_2}(\text{Vol.-%}) * 16,01 \text{ }^\circ\text{C/Vol.-%} \quad (2.15)$$

Mittels dieser Gleichung lassen sich die maximalen Temperaturänderungen beim Zerfall von H_2O_2 im Gas berechnen. Für einige Konzentrationen sind diese in Tabelle 2.1 aufgelistet.

Tabelle 2.1.: Maximale Temperaturerhöhungen im Gas bei dem kompletten Zerfall von H_2O_2 bei verschiedenen Konzentrationen.

H_2O_2 -Konzentration in Vol.-%	maximale Temperaturerhöhung in $^\circ\text{C}$
2,3	37
4,2	67
5,7	91
7,1	114
7,5	120

Die Enthalpieänderung einer Reaktion wird mit $\Delta_r H$ bezeichnet und die Reaktionsenthalpie im „Standardzustand“ erhält zusätzlich $^\ominus$. Der Standardzustand ist als der Zustand

einer reinen Substanz definiert, welcher bei einem Druck von 1 bar und der angegebenen Temperatur (üblicherweise 298,15 K) in stabiler Form vorliegt. Die Standardreaktionsenthalpie einer Reaktion lässt sich auf Grund des *Satzes von Hess* durch die Differenz der Standardbildungsenthalpien ($\Delta_b H^\ominus$) der Produkte und der Edukte berechnen. Hier zeigt sich der Vorteil der Zustandsgleichung, da hier nicht der Weg der Reaktion, sondern lediglich der Anfangs- und der Endzustand der Reaktion betrachtet wird. Die Standardreaktionsenthalpie kann folgendermassen mittels der Standardbildungsenthalpien der Substanzen J und deren stöchiometrischen Koeffizienten ν_J berechnet werden:

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_J \nu_J * \Delta_b H_J^\ominus \quad (2.16)$$

Die Standardbildungsenthalpien der Elemente sind per Definition bei jeder Temperatur gleich 0; für andere zusammengesetzte Stoffe können die Werte Tabellenwerken entnommen werden. Mit Gleichung 2.16 lässt sich auf einfachem Weg die Standardreaktionsenthalpie berechnen.

Betrachtet man Reaktionen bei einer anderen Temperatur, muss eine Temperaturkorrektur erfolgen. Bei der Änderung der Temperatur einer Substanz um dT ändert sich die Enthalpie um dH und bei konstantem Druck erhält man über Gleichung (2.11) und (2.13) $dH = C_p * dT$. Die Integration von T_1 bis T_2 führt zu:

$$H(T_2) - H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT \quad (2.17)$$

Hieraus ergibt sich das *Kirschhoffsche Gesetz*:

$$\Delta_r H(T_2) = \Delta_r H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p(T) dT \quad (2.18)$$

mit der Differenz der molaren Wärmekapazitäten, analog zu Gleichung (2.16):

$$\Delta_r C_p = \sum_J \nu_J * C_{p,J} \quad (2.19)$$

Insbesondere für ein- und zweimolekulare Gase kann je nach gewünschter Genauigkeit in dem Integral (2.18) die Wärmekapazität auch als konstant angenommen werden und die Gleichung vereinfacht sich zu:

$$\Delta_r H(T_2) = \Delta_r H(T_1) + \Delta_r C_p * (T_2 - T_1) \quad (2.20)$$

Der relative Fehler der Wärmekapazität bei 500 K für einmolekulare Gase ist 0 % und für zweimolekulare Gase zwischen 1 % und 6 %. Für dreimolekulare Gase bis 16 % und für vier- und fünfmolekulare Gase bis zu 24 %.

Die Änderung der Enthalpie bei einer Reaktion geht mit einer Änderung der Inneren Energie und der Änderung des Terms $p * V$ einher. Für Reaktionen mit festen und flüssigen Komponenten wird keine signifikante Änderung des Terms auftreten und die Änderung der Enthalpie ist gleich der Änderung der Inneren Energie. Wenn jedoch Gase an der Reaktion beteiligt sind bzw. entstehen, wird sich der Term auf Grund einer Volumenveränderung ändern und dementsprechend die Innere Energie. Für ideale Gase gilt folgender Zusammenhang:

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta(p * V) = \Delta_r U + \Delta \nu_{\text{Gas}} * R * T \quad (2.21)$$

mit $\Delta \nu_{\text{Gas}}$ - der Änderung der stöchiometrischen Koeffizienten der an der Reaktion beteiligten, gasförmigen Stoffe.

Es gibt Vorgänge, die spontan ablaufen und wiederum andere nicht. Das Kriterium für einen spontanen Vorgang ist dabei nicht die Verringerung der Gesamtenergie (diese bleibt nach dem Ersten Hauptsatz immer konstant), noch ist es zwangsläufig die Verringerung der Energie des Systems. Es ist vielmehr die Verteilung der Energie, welche die Richtung eines Vorgangs vorgibt. Spontane Vorgänge sind eine Folge des Strebens der Welt nach grösserer Unordnung, nach Chaos. Mittels des Ersten Hauptsatzes lässt sich bestimmen, ob Vorgänge thermodynamisch erlaubt sind. Der Zweite Hauptsatz lässt mit Hilfe der Entropie (S) die Aussage zu, welche von den erlaubten Vorgängen spontan stattfinden können. Per Definition ist die Änderung der Entropie eines Bezugssystems (S^\dagger) die Übertragung einer Wärmemenge (q^\dagger) in ein kaltes Reservoir, bezogen auf die Temperatur des Reservoirs:

$$\Delta S^\dagger = q^\dagger / T^\dagger \quad (2.22)$$

Die Entropieänderung in einem anderen *interessierenden System* (S^{Sys}) kann allgemein über:

$$dS^{\text{Sys}} = dq_{\text{rev}}^{\text{Sys}} / T^{\text{Sys}} \quad (2.23)$$

ausgedrückt werden. Man muss also zur Berechnung der Entropieänderung von Zustand A nach E die auf einem reversiblen Weg umgesetzte Wärmemenge ermitteln. Bei einer allgemeinen Zustandsänderung wird immer die Entropie des *interessierenden Systems*

und des Bezugssystems verändert, so dass die Gesamtentropieänderung grösser als Null sein kann:

$$dS^{\text{Sys}} + dS^{\dagger} \geq 0 \quad (2.24)$$

Wenn sich die Systeme im thermischen Gleichgewicht zueinander befinden, gilt $dS^{\dagger} = -dq^{\text{Sys}}/T^{\text{Sys}}$ und Gleichung (2.24) kann in die *Clausius'sche Ungleichung* überführt werden:

$$dS^{\text{Sys}} \geq dq^{\text{Sys}}/T^{\text{Sys}} \quad (2.25)$$

Das Gleichheitszeichen der beiden Gleichungen gilt für reversible Prozesse. Eine Schlussfolgerung der *Clausius'schen Ungleichung* ist, dass bei spontanen Prozessen die Entropie immer zunimmt. Um zu bestimmen, in welcher Richtung ein Vorgang spontan abläuft, muss immer die Gesamtentropie, also die des Bezugssystems und die des *interessierenden Systems*, betrachtet werden. Steht nun das *interessierende System* mit der Umgebung im thermischen Gleichgewicht ($T^{\text{Sys}} = T^{\dagger} = T$), kann Gleichung (2.25) folgendermaßen umgeschrieben werden:

$$dS^{\text{Sys}} - dq^{\text{Sys}}/T \geq 0 \quad (2.26)$$

Ungleichung (2.26) stellt ein Kriterium für spontane Vorgänge dar, das nur Eigenschaften des Systems enthält. In Zukunft wird die Kennzeichnung „^{Sys}“ weggelassen, da sich alle Angaben immer auf das *interessierende System* beziehen. Der Wärmeübergang kann bei konstantem Volumen oder bei konstantem Druck geschehen und die Ungleichung (2.26) kann folgendermassen weiterentwickelt werden (bei keiner anderen als Volumenarbeit):

$$dU - TdS \leq 0 \text{ für konstantes Volumen} \quad (2.27)$$

und

$$dH - TdS \leq 0 \text{ für konstanten Druck} \quad (2.28)$$

Für die beiden linken Terme werden zwei neue Funktionen eingeführt: Die „Freie Energie“ (A) und die „Freie Enthalpie“ oder „Gibbs Funktion“ (G):

$$A = U - TS \quad (2.29)$$

und

$$G = H - TS \quad (2.30)$$

Für chemische Prozesse ist insbesondere die Freie Enthalpie von Interesse, da diese meist bei konstantem Druck stattfinden. Für Reaktionen, bei denen jeweils 1 mol eines jeden

Reaktionspartners bei Standardbedingungen zur Verfügung steht, gilt die „Freie Standardreaktionsenthalpie“ ($\Delta_r G^\ominus$):

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus \quad (2.31)$$

welche sich mit Gleichung (2.16) und der analogen Gleichung für die Standardreaktionsentropie:

$$\Delta_r S^\ominus = \sum_J \nu_J * S_J^\ominus \quad (2.32)$$

berechnen lässt. Sollen diese spontan ablaufen, muss die Änderung der Freien Enthalpie negativ sein.

Für reale Prozesse bei einer anderen Zusammensetzung und Temperatur gilt:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT * \ln Q_p \quad (2.33)$$

worin Q_p der Reaktionsquotient ist:

$$Q_p = \prod \left(\frac{p_J}{p^\ominus} \right)^{\nu_J} \quad (2.34)$$

Hierin ist p_J der Partialdruck der Komponente J und p^\ominus der Standarddruck. In Gleichung (2.34) kann unter der Annahme eines idealen, wechselwirkungsfreien Gases der Partialdruck der Molekülsorte J durch deren Teilchenzahl n_J und der Standarddruck durch die Gesamtteilchenzahl n ersetzt werden. Somit ergibt sich für eine Reaktion folgendes Kriterium für eine spontane Reaktion bei einer beliebigen Temperatur:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT * \ln \left(\frac{n_J}{n} \right)^{\nu_J} < 0 \quad (2.35)$$

Für $\Delta_r G > 0$ läuft die Reaktion in die entgegengesetzte Richtung und für $\Delta_r G = 0$ findet keine Reaktion statt.

Dieser Sachverhalt hilft insofern weiter, als dass man nun über Tabellenwerke die Freie Standardreaktionsenthalpie in Gleichung (2.31) berechnen und über Gleichung (2.35) eine Extrapolation für jede andere Temperatur durchführen kann und somit ein Kriterium für die Art und Richtung der Reaktion hat.

2.1.3. Katalyse und Reaktionsgeschwindigkeit

Die Katalyse ist die Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit einer bestimmten Reaktion unter Mitwirkung eines bestimmten Stoffes (Katalysator), ohne diesen zu verändern.

Viele thermodynamisch mögliche Reaktionen sind in ihrer Geschwindigkeit gehemmt, was sich an ihren hohen Aktivierungsenergien (E_A) bemerkbar macht. In Abbildung 2.1 sind die verschiedenen Aktivierungsenergien einer Reaktion mit und ohne Katalysator aufgetragen. Mittels des Katalysators ist die Aktivierungsenergie einer zuvor stark gehemmten Reaktion drastisch reduziert. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist mittels des Katalysators stark erhöht, jedoch sind die thermodynamischen Gleichgewichte nicht verschoben. Das ist bei der Betrachtung reversibler Prozesse wichtig, da hierin Hin- und Rückreaktion gleichermaßen katalysiert werden.

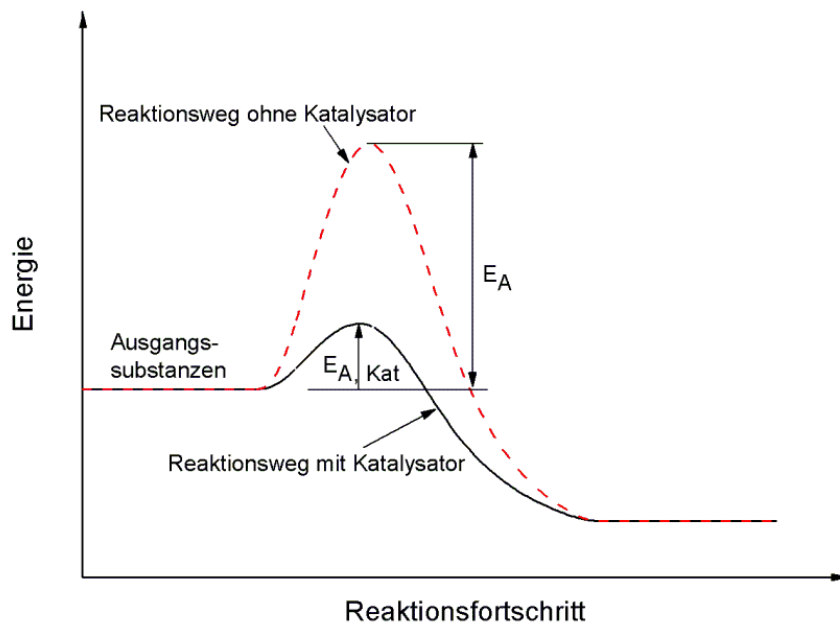


Abbildung 2.1.: Verminderung der Aktivierungsenergie durch einen Katalysator.

Die Aktivierungsenergie ist über die Arrheniusgleichung direkt mit der Reaktionsgeschwindigkeit über die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{eff} verbunden:

$$k_{\text{eff}} = A * e^{\frac{E_A}{R*T}} \quad (2.36)$$

mit A = präexponentieller Faktor oder Frequenzfaktor, E_A = Aktivierungsenergie, R = Gaskonstante und T = absolute Temperatur.

Für den Frequenzfaktor lassen sich Werte aus der Stoßtheorie ermitteln. Hierbei geht man davon aus, dass eine Reaktion nur bei erfolgreichen Stößen der beiden Edukte A und B stattfinden können. Für eine einfache Reaktion 2. Ordnung gilt folgendes Geschwindigkeitsgesetz für die Bildung des Produktes P:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_{\text{eff}} * [A] * [B] \quad (2.37)$$

Zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstante durch die Stoßtheorie benötigt man die Stoßdichte bzw. Stoßzahl Z_{AB} , welche die Anzahl von Stößen pro Zeit- und Volumeneinheit wiedergibt:

$$Z_{AB} = \sigma * \sqrt{\frac{8 * k_B * T}{\pi * \mu}} * N_A^2 * [A] * [B] \quad (2.38)$$

Hierin ist σ der Stoßquerschnitt ($\pi * d^2$) aus dem Durchmesser der beiden Teilchen, μ die reduzierte Masse ($\frac{m_A * m_B}{m_A + m_B}$) der Teilchen A und B, k_B die Boltzmannkonstante und N_A die Avogadrozahl. Bei der Stoßtheorie wird die Stoßzahl mit der Wahrscheinlichkeit einer erfolgreichen chemischen Reaktion:

$$f = e^{-\frac{E_A}{R * T}} \quad (2.39)$$

multipliziert. Es ergibt sich für die Abnahme der Spezies A folgender, von *Lewis* gefundener Zusammenhang:

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{Z_{AB} * f}{N_A} \quad (2.40)$$

Setzt man nun Gleichung (2.38) und (2.39) in (2.40) und setzt dies mit (2.37) gleich, ergibt sich durch Multiplikation mit einem sterischen Faktor (P) für k:

$$k_{\text{eff}} = P * \sigma * \sqrt{\frac{8 * k_B * T}{\pi * \mu}} * N_A * e^{-\frac{E_A}{R * T}} = A * e^{-\frac{E_A}{R * T}} \quad (2.41)$$

A kann also als annähernd konstant für eine bestimmte Reaktion in einem definierten Temperaturintervall angesehen werden, da als einziger variabler Faktor die Wurzel der Temperatur in die Bestimmung eingeht. Da die Bestimmung von A ohne den sterischen Faktor P nur für kugelförmige Reaktionspartner befriedigende Ergebnisse liefert, muss für reale Reaktionen der sterische Faktor P bestimmt werden, der die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion bei einem Stoß angibt. Der sterische Faktor beachtet dabei die richtige Orientierung von Molekülen bei Stößen, welche zu Reaktionen führen. Mittels der „Theorie des Übergangszustandes“ bzw. „Eyring-Theorie“ kann die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. der sterische Faktor bestimmt werden. Bei dieser Theorie wird davon ausgegangen, dass die potenzielle Energie der sich nähernden Moleküle erhöht wird, bis sich am Sattelpunkt ein „aktivierter Komplex“ bildet. Das Energieprofil sieht analog zu dem in Abbildung 2.1 aus. Der aktivierte Komplex ist jedoch keine beständige chemische Verbindung, welche nachgewiesen werden kann, sondern zerfällt sofort in die Produkte.

Die betrachtete Beispielreaktion (2.37) muss um den „aktivierten Komplex“ bzw. Übergangszustand (C^\ddagger) erweitert werden:



Die Produktbildungsgeschwindigkeit ist auf Grund der vorgelagerten Gleichgewichtsreaktion abhängig von der Geschwindigkeit des Zerfalls des „aktivierten Komplexes“:

$$\frac{d[P]}{dt} = k^\ddagger * [C^\ddagger] \quad (2.42)$$

Die Konzentration des Übergangszustandes ist durch die vorgelagerte Gleichgewichtskonstante gegeben:

$$K^\ddagger = \frac{[C^\ddagger]}{[A] * [B]} \quad (2.43)$$

und es ergibt sich für die Gesamtreaktion folgender Zusammenhang:

$$\frac{d[P]}{dt} = k^\ddagger * K^\ddagger * [A] * [B] \quad (2.44)$$

Die „klassische“ Geschwindigkeitskonstante k kann in der Eyring-Theorie mittels der Gleichgewichtskonstanten und der Reaktionsgeschwindigkeit des Übergangszustandes ausgedrückt werden und man erhält:

$$k_{\text{eff}} = k^\ddagger * K^\ddagger \quad (2.45)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist also abhängig von dem Reaktionsgleichgewicht K^\ddagger und der Geschwindigkeitskonstante zur Erreichung des aktivierten Komplexes k^\ddagger . Es kann angenommen werden, dass ein Katalysator gewissermassen den Übergangszustand stabilisiert und somit die Reaktionsgeschwindigkeit heraufgesetzt wird.

Damit der aktivierte Komplex in die Produkte übergehen kann, muss er sich durch den Übergangszustand bewegen. Dieser Bewegung ist die Frequenz ν zugeordnet. Da nicht alle Schwingungen in Richtung der Reaktionskoordinate gehen, tragen auch nicht alle Schwingungen zur Produktbildung bei und es gilt:

$$k^\ddagger = \kappa * \nu \quad (2.46)$$

mit dem Transmissionskoeffizienten κ , der oft nahe Eins liegt. Geht man bei der Reaktion von einem Vor-Gleichgewicht von A, B und C^\ddagger aus (siehe Reaktion R.2.1), so kann man für die Gleichgewichtskonstante:

$$K_P = \left\{ \frac{p_C/p^\ominus}{p_A/p^\ominus * p_B/p^\ominus} \right\}_{\text{Gl}} = \left\{ \frac{p_C * p^\ominus}{p_A * p_B} \right\}_{\text{Gl}} \quad (2.47)$$

schreiben. In Gleichung (2.47) kann man über die Beziehung $p_J = RT * [J]$ die Konzentrationen einsetzen und erhält im Vergleich mit (2.43) folgende Gleichung

$$K^\ddagger = \left(\frac{RT}{p^\ominus} \right) K_P \quad (2.48)$$

Hierin ist weiterhin K_P unbekannt, kann aber über folgende Gleichung bestimmt werden:

$$K_P = \left\{ \prod \left(\frac{q_{J,m}^\Theta}{N_A} \right)^{\nu_J} \right\} * e^{-\Delta E_0^\ddagger / RT} \quad (2.49)$$

worin $q_{J,m}$ die molare Zustandssumme q/n der Komponente J ist. Die Zustandssummen der Ausgangssubstanzen lassen sich über spektroskopische Daten oder über Näherungsformeln berechnen. Die Zustandssumme des aktivierten Komplexes lässt sich in der Regel spektroskopisch nicht bestimmen und es müssen plausible Annahmen über Grösse, Form und Struktur des aktivierten Komplexes gemacht werden.

Der Übergang des aktivierten Komplexes über den Übergangszustand erfolgt mit einer Schwingung, deren Zustandssumme $1/(1 - e^{-h\nu/kT})$ ist. Da ν hierbei dem Zerfallen in das Produkt (wie oben angenommen) entspricht, ist die Frequenz viel kleiner als die normaler Molekülschwingungen. Unter dieser Annahme kann man die Exponentialfunktion als Reihe entwickeln und es gilt:

$$q_{C,m} = (kT/h\nu) \bar{q}_{C,m} \quad (2.50)$$

hierin sind \bar{q} alle anderen Freiheitsgrade des Komplexes. Für K_P gilt dann:

$$K^\ddagger = \left(\frac{kT}{h\nu} \right) K, \quad (2.51)$$

$$K = \left(\frac{RT}{p^\Theta} \right) \bar{K}_P, \quad (2.52)$$

mit

$$\bar{K}_P = \frac{N_A * \bar{q}_{C,m}^\Theta}{q_{A,m}^\Theta * q_{B,m}^\Theta} * e^{-\Delta E_0^\ddagger / RT} \quad (2.53)$$

der Gleichgewichtskonstanten für alle anderen Freiheitsgrade von C^\ddagger bis auf einen. Es resultiert die Eyring Gleichung:

$$k_{\text{eff}} = \kappa \left(\frac{kT}{h} \right) K \quad (2.54)$$

Mit dieser Formel lässt sich die Geschwindigkeitskonstante einer bimolekularen Reaktion aus molekularen Größen der Ausgangssubstanzen und des aktivierten Komplexes berechnen.

Analog zur Gleichgewichtsthermodynamik kann die *Freie Aktivierungsenthalpie* definiert werden:

$$\Delta G^\ddagger = -R * T * \ln(K) \quad (2.55)$$

Daraus resultiert für die Geschwindigkeitskonstante

$$k_{\text{eff}} = \kappa \frac{kT}{h} \frac{RT}{p^\Theta} * e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{R*T}} \quad (2.56)$$

Die Freie Aktivierungsenthalpie lässt sich in die molare Aktivierungsentropie ΔG^\ddagger und eine molare Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger aufteilen:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T * \Delta S^\ddagger \quad (2.57)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (2.57) in Gleichung (2.56) und die Einbeziehung von κ in den Entropieterm, erhält man eine andere Form der Eyring-Gleichung:

$$k_{\text{eff}} = \frac{kT}{h} \frac{RT}{p^\Theta} * e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{R*T}} * e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \quad (2.58)$$

Beim Vergleich mit der Arrheniusgleichung folgt daraus:

$$E_A = \Delta H^\ddagger + 2R * T \quad (2.59)$$

und

$$A = \frac{kT e^2}{h} \frac{RT}{p^\Theta} * e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \quad (2.60)$$

Mittels dieser Gleichungen können aus Kenntnissen des Arrheniusfaktors und der Aktivierungsenergie einer bimolekularen Reaktion die Freie Aktivierungsenthalpie, die Aktivierungsenthalpie und die Aktivierungsentropie berechnet werden.

2.2. Sterilisation von Verpackungen

Die Sterilisation ist das Befreien von Materialien von lebenden Mikroorganismen. Hierzu können verschiedene Verfahren verwendet werden, welche in Kapitel 2.2.1 erläutert werden sollen. In Kapitel 2.2.2 werden dann Methoden zum Nachweis der Sterilität aufgezeigt.

2.2.1. Sterilisationsverfahren und aseptische Verpackung

Sterilisation bedeutet die Eliminierung (Abtrennung, Abtötung) *aller* Mikroorganismen sowie die Inaktivierung aller Viren, die sich in oder an einem Produkt oder Gegenstand befinden [26]. Beim „aseptischen Verpacken“ wird ein vorsterilisiertes und steriles Produkt unter sterilen Bedingungen in sterile Packungen abgefüllt, die unter sterilen Bedingungen

keimdicht verschlossen werden [27]. Da bei industriellen Abfüllanlagen die „Keimfreiheit“ nicht garantiert werden kann, müsste hier der Terminus „aseptisch“ durch „antiseptisch“ ersetzt werden. Wegen der starken Verbreitung des Begriffs des „aseptischen Verpackens“, welcher wohl aus der Idealvorstellung der absoluten Keimfreiheit herrührt, wurde dieser in der vorliegenden Arbeit beibehalten.

Es existieren verschiedenste Verfahren zur Sterilisation, welche sich in drei Hauptkategorien unterteilen lassen:

- thermisch (Flammensterilisation, Dampf und Heissluft),
- chemisch (Alkohole (z.B. Methanol), Aldehyde (z.B. Formaldehyd), Säuren (z.B. Peressigsäure), Epoxide (z.B. Ethylenoxid), Peroxide (z.B. Wasserstoffperoxid), Halogene (z.B. Chlor), etc.),
- physikalisch (UV-, Röntgen-, Gammastrahlung, Plasmasterilisation oder Sterilfiltration).

Die thermische Sterilisation stellt eigentlich eine Untergruppe der physikalischen Sterilisation dar, wird aber wegen der besonderen technischen Bedeutung gesondert aufgelistet. Oftmals werden Kombinationen der verschiedenen Methoden für eine effektive Sterilisation ausgewählt. Welches Verfahren zur Sterilisation des gewünschten Gutes eingesetzt wird, hängt von verschiedenen Faktoren ab:

- Bei der Sterilisation muss darauf geachtet werden, dass das Sterilisationsgut nicht in seiner Zusammensetzung und Beschaffenheit verändert wird. Bei einigen physikalischen Methoden ist die Gefahr vorhanden, dass insbesondere dünne Folien derart beschädigt werden, dass deren Schutzwirkung nicht mehr gewährleistet ist.
- Ein weiteres Kriterium ist die Art und der Umfang der Kontamination des Sterilisationsgutes. So sind verschiedene Mikroorganismen gegen bestimmte Verfahren resistenter als gegen andere Verfahren. Auch tritt bei einer „Clusterbildung“ der Mikroorganismen ein natürlicher Schutzmechanismus auf, der durch die oberen Schichten der Mikroorganismen gegeben ist. Diese Schicht muss evtl. mit physikalischen Methoden (spülen mit Heissdampf, Luft, Wasser) beseitigt werden, um das eigentliche Sterilisationsverfahren besser auf die unteren Schichten einwirken lassen zu können.
- Eine Schwierigkeit ist der Verbleib von Restmengen der Sterilisationschemikalie bei chemischen Verfahren; insbesondere bei pharmazeutischen und lebensmitteltechni-

schen Anwendungen ist ein Verbleib von Chemikalien auf oder in dem Sterilisatongut zu vermeiden.

Je nach Anwendung und Anforderungen (z.B. Zeit und Kosten) muss das am besten geeignete Verfahren ausgewählt werden. In der Verpackungsindustrie wird heutzutage häufig die Sterilisation mit Wasserstoffperoxid gewählt [28]. Als Verfahren wird die Sterilisation mittels flüssigem oder dampfförmigem Wasserstoffperoxid auch in Kombination mit UV-Strahlung verwendet.

Bei der Sterilisation folgt die Abtötungsreaktion meist mit einer Reaktion 1. Ordnung bei konstanter Temperatur [29]:

$$dN = -kNdt \quad (2.61)$$

mit der Keimzahl N und der Geschwindigkeitskonstanten k , woraus sich durch Integration über ein endliches Zeitintervall folgende Beziehung ergibt:

$$\lg \frac{N_0}{N} = \frac{k}{2,303} * \Delta t \quad (2.62)$$

mit der Anfangskeimzahl N_0 . Bezogen auf eine Mikroorganismenart und das Sterilisationsverfahren ist der D-Wert weithin bekannt, welcher diejenige Zeit angibt, welche benötigt wird, um die Zahl des Mikroorganismusses um eine Zehnerpotenz zu verringern:

$$D = \frac{t_2 - t_1}{\lg 10^{n+1} - \lg 10^n} \quad (2.63)$$

Dieser Wert ist dem Abtötungsfaktor k umgekehrt proportional:

$$D = \frac{2,303}{k} \quad (2.64)$$

Bei der Angabe des D-Wertes eines Mikroorganismusses sind immer die Randbedingungen wichtig, unter denen dieser bestimmt wurde, um vergleichbare Werte zu erhalten. Auf die unterschiedlichen Randbedingungen wird im nachfolgenden Kapitel eingegangen.

Für die Bestimmung der Sterilisationseffektivität einer industriellen Anlage hat es sich als Praktikabel erwiesen, die Keimreduktionszahl oder logarithmische (Ab)Tötungsrate (log-Rate) bei einer konstanten Zeit zu definieren:

$$\log - Rate = \left(\lg \frac{N_0}{N} \right)_{\Delta t = \text{const.}} \quad (2.65)$$

2.2.2. Bestimmung der Sterilität von aseptischen Verpackungen

Bei der aseptischen Verpackung werden Verpackungen in einer sterilen Maschine sterilisiert, befüllt und verschlossen. Bei „ausreichend steriler“ Funktionsweise der Anlage kann folglich keine Kontamination des Verpackungsgutes innerhalb der Anlage entstehen. Die „ausreichend sterile“ Funktionsweise muss daher überwacht werden. Diese kann beispielsweise über die Tötungsrate von Mikroorganismen bestimmt werden. Hierzu werden bestimmte Mikroorganismen dem Sterilisationsvorgang zugeführt und anschliessend die getötete Menge an Mikroorganismen bestimmt (Gleichung (2.65)). Das Ergebniss hängt dabei im Wesentlichen von folgenden Einflussfaktoren ab:

Art des Testkeims Verschiedene Testkeime weisen unterschiedliche Resistenzen gegenüber physikalischen Parametern und Chemikalien auf.

Aufzucht des Testkeims Auf Grund der Lagerung und Zucht der Testkeime wird die Vitalität der Keime beeinflusst.

Keimsuspension Das Suspensionsmittel der Keime beeinflusst deren Vitalität.

Konzentration des Testkeims Abhängig von der Konzentration des Testkeims wird die Dicke der auf dem Substrat aufgetragenen Keimschicht verändert.

Position des Testkeims Die Position bzw. räumliche Lage des Testkeims zum Sterilisationsmittel beeinflusst wesentlich die Dauer und Konzentration an Sterilisationsmittel, welche mit dem Keim in Wechselwirkung tritt.

Versuchsbedingungen Unter Versuchsbedingungen sind Randparameter wie Luftfeuchtigkeit, Temperatur o.ä., welche nicht in direktem Zusammenhang mit dem Sterilisationsverfahren stehen, zu berücksichtigen.

Bebrütungsbedingungen Die Bedingungen der anschliessenden Bebrütung der Testkeime beeinflusst das Wachstum.

Um im Ansatz vergleichbare Ergebnisse zu erzielen, hat der Verein deutscher Maschinen- und Anlagenbau e.V. (VDMA) eine Arbeitsanweisung herausgegeben, wie bei der Feststellung der Sterilität vorzugehen ist [27]. Zuerst muß demnach die Art des Testkeims entsprechend des Sterilisationsverfahrens ausgewählt werden. In Tabelle 2.2 sind einige in Frage kommende Sterilisationsverfahren und dafür geeignete Testkeime aufgelistet.

Tabelle 2.2.: Sterilisationsverfahren und geeignete Testkeime.

Sterilisationsmethode	Testkeim
Überhitzter Heissdampf	<i>Bacillus stearothermophilus</i> oder <i>B. polymyxa</i>
Trockene Hitze	<i>B. stearothermophilus</i>
H ₂ O ₂ und Hitze	<i>B. subtilis</i> A oder <i>B. subtilis</i> var. <i>globigii</i>
H ₂ O ₂ und UV-Strahlung	<i>B. subtilis</i> A
Gammastrahlung	<i>B. pumilus</i>
Nasse Hitze	<i>B. stearothermophilus</i> oder <i>Clostridium sporogenes</i>

Anschliessend ist eines von zwei Testverfahren zur Bestimmung der mikrobiologischen Tötungsrate auszuwählen. Dies kann der „Count reduction Test“ oder der „End-point Test“ sein.

Count reduction Test Bei diesem Test werden mindestens 25 Verpackungen mit jeweils mindestens 10^5 Sporen beimpft. Anschliessend wird an 5 Verpackungen die Widerfindungsrate (R_W), welche das Verhältniss aus tatsächlich vorhandenen C_{Tat} und theoretisch verfügbaren Sporen C_{Theo} angibt, berechnet:

$$R_W = 1/5 \sum \left(\frac{C_{\text{Theo}}}{C_{\text{Tat}}} \right) * 100 \quad (2.66)$$

Anschliessend werden die verbleibenden 20 Proben durch die aseptische Anlage geschleust und danach möglichst unmittelbar die verbleibende Sporenzahl (C_{Steri}) ausgezählt. Die logarithmische Tötungsrate (log-Rate) wird dann anhand folgender Formel bestimmt:

$$\log\text{-Rate} = \log(C_{\text{Tat}}) - \log \left[1/20 \sum (C_{\text{Steri}} * \frac{100}{R_W}) \right] \quad (2.67)$$

End-point Test Dieser Test berücksichtigt auf Grund des Verfahrens detaillierter die Randbedingungen bei der aseptischen Verpackung. Hier werden je 100 Verpackungen (N_{Pack}) mit Sporenzahlen von 10^2 , 10^3 und 10^4 (C_{Tat}) beimpft und anschliessend sterilisiert und in der Anlage befüllt und verschlossen. Anschliessend werden die Verpackungen für ca. eine Woche bebrütet und danach die sterilen Packungen

($N_{\text{Pack, Steri}}$) gezählt. Die logarithmische Tötungsrate wird folgendermassen berechnet:

$$\log\text{-Rate} = \log(C_{\text{Tat}}) - \log \left[\ln \left(\frac{N_{\text{Pack}}}{N_{\text{Pack, Steri}}} \right) \right] \quad (2.68)$$

Das Ergebniss dieses Tests ist dann positiv, wenn für alle Ausgangsmengen an Sporen, mindestens die zuvor festgelegte logarithmische Tötungsrate erzielt wird.

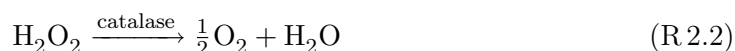
2.3. Stand der Technik zum Nachweis von H_2O_2

Verschiedene Methoden zur Bestimmung von H_2O_2 werden in der Literatur beschrieben. Zunächst werden generell unterschiedliche Verfahren, welche in der Literatur diskutiert werden, vorgestellt. Im Anschluß wird auf die Umsetzung dieser Konzepte zur Realisierung von H_2O_2 -Gassensoren eingegangen und anschliessend unspezifische (nicht selektive) Gassensorkonzepte eingeführt.

Eine aus der Literatur bekannte, elektrochemische Methode für den Nachweis von H_2O_2 basiert auf der elektrochemischen Oxidation von H_2O_2 gemäß der Reaktionsgleichung $\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}^+ + \text{O}_2 + 2\text{e}^-$ bei Potentialen von $\sim 0,7\text{--}0,8\text{ V}$; die Oxidation erfolgt dann an einer Arbeitselektrode aus z.B. Pt, Au, Pd oder Kohlefaser gegenüber einer Gegen- bzw. Referenzelektrode aus z.B. AgCl (hier findet die entsprechende Reaktion statt: $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$). Wie man aus beiden Gleichungen erkennt, resultiert aus der Reaktion ein elektrischer Strom, bei dem jedem H_2O_2 -Molekül zwei Elektronen entsprechen. Der elektrische Strom kann extern über ein Strommessgerät erfasst werden [30–33]. Der Hauptnachteil dieses Messprinzips liegt jedoch vor allem in seiner unzureichenden Spezifität, da in dem vorgewählten Potentialbereich alle elektroaktive Substanzen im Analyten nachgewiesen werden; letzteres wiederum führt zu unerwünschten Interferenzen. Um die Selektivität zu erhöhen, existieren verschiedene Ansätze, nämlich der Einsatz von Katalysatoren bzw. Enzymen, welche auf der Oberfläche der Elektroden abgeschieden bzw. immobilisiert werden. Zur Verringerung des benötigten Elektrodenpotentials werden Membranen [34] oder verschiedene Katalysatoren wie z.B. „Berliner Blau“ [35–38], Ag-, Au-, CuO-, CoO-, MnO_2 -Nanopartikel [39–43], verschiedene Metall-Hexacyanoferrate [44–47] auf den Elektroden abgeschieden. Vereinzelt sind auch Arbeiten zu finden, bei denen auf den Elektroden Kupfer-heptacyanonitrosylferrat(II) [48], Palladium/Gold [49], Ruthenium/Rhodium [50], Eisen-hexacyanoosmat(II) [51], Kohlenstoffnanodrähte [52], Manganoxid [53], Ceriumoxid [54], Polymere [55], Eisenkomplexe [56], Iridiumoxid [57] oder DNA-Kupfer [58] abgeschieden wird. Durch die Hexacyanoferrate („Berliner Blau“

und andere Metall-Hexacyanoferrate) kann zwar das Elektrodenpotential auf $0 - -50 \text{ mV}$ [36, 37] bzw. $-0,4 \text{ V}$ [46] verringert werden; die modifizierten Elektroden besitzen aber eine starke pH-Abhängigkeit und eine Langzeitstabilität von gerade 8 h. Für die Beschichtung der Elektroden mit Nanopartikeln werden meist Membranen eingesetzt (z.B. Nafion, dihexadecyl hydrogen phosphate (DHP), methyltrimethoxysilane (MTMOS) und DNA) [39–41, 43], welche nicht beständig bei den Temperaturen der Sterilisation mit H_2O_2 -Heißdampf sind.

Die unzureichende Spezifität beim Nachweis von H_2O_2 kann auch effizient durch den Einsatz von biologischen Katalysatoren eliminiert werden, z.B. durch Enzyme, die es ermöglichen, den Sensor bei niedrigen Arbeitspotentialen zu betreiben. Es werden deshalb eine Vielzahl von amperometrischen Enzymsensoren für die H_2O_2 -Detektion vorgeschlagen. Diese amperometrischen Enzymsensoren basieren auf den Enzymen Katalase [59–61], Meerettich-Peroxidase [62–68], Pflanzen-Peroxidasen [69, 70] bzw. aus Gewebe und Materialien, welche diese Enzyme enthalten (z.B. Leber [71], Hämoglobin [72–74], Traubengewebe [75]); sie kombinieren die hohe Spezifität des Enzyms gegenüber H_2O_2 mit der hohen Empfindlichkeit eines amperometrischen Transducerprinzips. Es wird in der Literatur beispielsweise ein amperometrischer Biosensor zur H_2O_2 -Bestimmung vorgeschlagen, bei dem das Enzym Katalase auf einer kommerziellen Sauerstoffelektrode immobilisiert, d.h. fixiert wurde [60]. Dieser Biosensor zeigt eine lineare Antwort gegenüber H_2O_2 im Konzentrationsbereich zwischen $1,10 \times 10^{-5} \text{ M}$ und $3,10 \times 10^{-3} \text{ M}$ mit einer Ansprechzeit von ca. 30 Sekunden. Der Biosensor erfasst die H_2O_2 -Konzentration aufgrund der nachfolgenden Reaktion (R 2.2).



Ein weiteres Beispiel ist ein Wegwerf-Biosensor auf der Basis des Enzyms Meerettich-Peroxidase (mit einem zusätzlichen Mediator für den Elektronentransfer) für die „on-line“-Bestimmung von H_2O_2 für Desinfektionsprozesse in der Lebensmittelindustrie [65]. Allerdings beträgt die Lebensdauer dieses Biosensors lediglich 4 Tage. Generell sei an dieser Stelle darauf verwiesen, dass enzymbasierte Biosensoren üblicherweise in einem definierten Pufferbereich, bei einem definierten pH-Wert sowie in einem limitierten Temperaturbereich arbeiten; diese Parameter weichen allerdings deutlich von den Bedingungen ab, die in Sterilisations- bzw. Desinfektionsprozessen vorhanden sind. Dies impliziert, dass solche Sensoren immer exakt auf die Randbedingungen eingestellt werden müssen; die Lebensdauer der Biosensoren wird dadurch stark beeinflusst [60, 65].

Neben den oben beschriebenen amperometrischen Messprinzipien (mit oder ohne Enzym), werden auch vereinzelt konduktometrische [76] oder potentiometrische Sensoren [77–80] und andere Verfahren (Quartz-Kristallmikrowagen [81]) zur Bestimmung von H_2O_2 in der Literatur erwähnt. Der Fragestellung eines Einsatzes für Sterilisations- oder Desinfektionsprozesse wird in diesem Zusammenhang allerdings wenig Beachtung gewidmet.

Eine weitere Methode beinhaltet den optischen Nachweis über die Chemolumineszenz von gebildeten Sauerstoffradikalen (z.B. O_2^{*-} , HO^* , HOO^*). Der Nachweis über Chemolumineszenz geschieht meisst unter Verwendung von Luminol und verläuft nach folgender Reaktion [82]:



Diese Methode wird meisst in basischen Medien angewendet [83–85]. Eine beliebte Methode ist die Verwendung von FIA- oder anderen Durchflusssystemen [86, 87], da das Luminol stetig zum Analyten zugegeben werden muss. Bei der Elektrochemilumineszenz wird H_2O_2 durch ein elektrisches Feld angeregt und anschliessend über die Lumineszenz der Radikale oder von z.B. Luminol nachgewiesen [88–90]. Die veränderte Lichtabsorption eines Chemoinдикators (hier „Prussian Blue“), durch dessen Oxidation bzw. Reduktion durch H_2O_2 als Messsignal zu nutzen, wird in [91, 92] vorgeschlagen. Diese Methode ist langsam (Ansprechzeit bis zu 40 min) und aus der Literatur geht nicht hervor, wie der genaue Reaktionsmechanismus ist.

Die Problematik der Wasserstoffperoxiderfassung gewinnt zunehmend an Gewicht, wenn H_2O_2 als Aerosol oder in der Dampfphase quantitativ gemessen werden soll, was insbesondere für den direkten Nachweis in vielen Sterilisations- bzw. Desinfektionsprozessen wichtig wäre. Es werden diesbezüglich einige Methoden vorgeschlagen, die allerdings sehr zeitaufwändig sind, oder die eine „Aufkonzentrierung“ des Analyten vor der eigentlichen Messung erforderlich machen; letztere verhindert eine schnelle bzw. „on-line“-Bestimmung.

Generell ist bei gasförmigen Applikationen zu erwähnen, dass Wasserstoffperoxid im dampfförmigen Zustand jedoch an den entsprechend polarisierten Elektrodensystemen keinen Strom als Messsignal erzeugt, da im Gasraum die elektrolytische Verbindung fehlt, die die räumliche Trennung von Anode (Arbeitselektrode) und Kathode (Gegen- bzw. Referenzelektrode) überbrückt. Deshalb werden amperometrische Sensoren beispielweise häufig mit einer zusätzlichen Membran (z.B. Ionenaustauscher-Membran, Nafion, poly-HEMA, Cellulose-Schicht) oder porösen Materialien, die mittels Sol-Gel-Technik herge-

stellt werden (z.B. Festkörperelektrolyte, nanostrukturiertes Silizium), bedeckt [93–100]. Der Stand der Technik diskutiert solche Sensoren zum Nachweis von H_2O_2 in Sterilisations- und Desinfektionsprozessen sowie für den H_2O_2 -Nachweis in der Atmosphäre [93–96, 100]. Diese zusätzliche Membranen haben im wesentlichen zwei verschiedene Funktionen: Zum einen sammeln sie den Analyten aus der Gasphase auf, zum anderen können sie als „supporting electrolyte“ dienen (sogar in trockener Atmosphäre, da diese Materialien einen signifikanten Wasseranteil bei Raumtemperaturbedingungen aufweisen), um die elektrochemische Oxidation von H_2O_2 zu ermöglichen. Es wurden sogar planare Ausführungsformen solcher amperometrischer Sensoren mit zusätzlicher Nafion-Membran beschrieben und bei Raumtemperatur getestet [98]. Die Ansprechzeit dieser Sensoren beträgt etwa 3 Minuten und wird durch die erforderliche Diffusionszeit der H_2O_2 -Moleküle durch die Membran bestimmt; durch eine Dünnung der Membran lässt sich die Ansprechzeit des Sensors verringern. Es wird allerdings nicht beschrieben, wie sich ein solcher Sensor bei hohen Prozesstemperaturen verhält.

In [101] wird ein Sterilisationssystem mit einer Detektor-Einheit auf Basis der auf dem Markt vorhandenen amperometrischen Wasserstoffperoxiddampf-Sensoren im Detail beschrieben. Solche Sensoren produzieren z.B. die Firmen MDA Scientific Inc. (USA) und Dräger (Deutschland) [Produktblatt: EGM Exhaust Gas Monitor, Produktblatt: Dräger-Sensor H_2O_2 LC-6809705; HC-6809070]. Der Wasserstoffperoxiddampf wird im Auslass der Sterilisationskammer während der Sterilisationsperiode („killing period“, hohe H_2O_2 -Konzentration von 500–900 ppm) und nach dem Sterilisationsablauf (niedrige H_2O_2 -Konzentration bis 5 ppm) bezüglich seiner Konzentration überwacht. Weil in diesem Sterilisationssystem nur ein Sensor verwendet wurde und weil die vorhandene Sensoren einen begrenzten Messbereich besitzen, ist die Messung der Wasserstoffperoxiddampf-Konzentration während der Sterilisationsperiode nur dann möglich, wenn der Wasserstoffperoxiddampf mit Luft verdünnt ist (ca. 300-fach). Daher braucht man eine zusätzliche Wasserstoffperoxiddampf-Verdünnungsanlage, welche als nachteilig für dieses System betrachtet werden kann.

Die letzte elektrochemische Variante beschreibt eine Vorrichtung zur „on-line“-Ermittlung der Konzentration von Wasserstoffperoxiddampf während der Sterilisation bzw. Desinfektion. Sie basiert auf dem Einsatz von bekannten Metall-Oxid-Halbleiter-Sensoren (z.B. von kommerziell erhältlichen SnO_2 -Gas-Sensoren oder Sensoren auf der Basis von TiO_2 , Fe_2O_3 , ZnO , etc.) [102, 103]. Üblicherweise arbeiten solche Sensoren bei hohen Temperaturen (200–400 °C) und deshalb ist ein zusätzliches Erwärmungselement (Heizer) erforderlich.

derlich. Darüber hinaus hängt die „Performance“ eines solchen Gas-Sensors sehr stark von der Temperatur und der Luftfeuchte im zu untersuchenden Analytmedium ab, so dass nachteilig diese beiden Parameter gleichzeitig mit anderen Sensoren überwacht und notfalls über Regelschleifen eingeregelt werden müssen. Parallel zur Entwicklung eines H_2O_2 -Sensors wurde in dieser Arbeit dieser Ansatz zur gleichzeitigen Detektion der Sterilisationswirkung des H_2O_2 -Dampfgemisches mit untersucht.

Eine weitere Möglichkeit, um H_2O_2 in der Dampfphase zu bestimmen, ist der Einsatz des Testpapier (Teststreifen)-Photometrie-Verfahrens. Dieses Verfahren wird mittels eines Testpapiers durchgeführt, wobei das Testpapier mit einer Chemikalie speziell behandelt wurde, so dass es seine Farbe bei Kontakt mit Wasserstoffperoxiddampf verändert. Durch die Farberkennung kann die Konzentration des Wasserstoffperoxiddampfes ermittelt werden. Kürzlich wurde das Chemoindikatoren-Verfahren unter dem Einsatz der Nahen Infrarotspektroskopie zusammen mit Lichtwellenleitern auch in einer Sterilisationsanlage verwendet [104]. Solche Chemoindikatoren oder Teststreifen können jedoch nur für jeweils einen Sterilisationsprozess verwendet werden und stellen daher relativ teure Verbrauchsmaterialien dar. Zudem ist es mit ihnen nicht möglich, den Sterilisationsverlauf und somit die zeitabhängige Messung der verschiedenen Parameter bei der Sterilisation festzustellen. Ein weiterer Nachteil ist die Dauer des Farbänderungsprozesses (1-12 min [104]). Als weitere Verfahren werden in der Literatur die Ultraviolett-Photolyse (zur Erzeugung von OH-Radikalen, die dann anschließend über Fluoreszenz detektiert werden können), die fouriertransformierte Infrarotspektroskopie, die Absorptionsspektroskopie mit veränderlichem Diodenlaser und die elektromagnetische Strahlungsabsorption diskutiert [105–107]. Obwohl alle diese Methoden zur Bestimmung von H_2O_2 in der Gasphase eingesetzt werden können und in der Regel eine sehr niedrige untere Nachweisgrenze aufweisen, sind sie jedoch nicht für eine direkte „on-line“-Analytik geeignet. Sie erfordern darüber hinaus ein extrem teures und aufwändiges Equipment für die „off-line“-Analytik und können nur von geschultem Laborpersonal betrieben werden.

Zusammenfassend kann deshalb an dieser Stelle festgehalten werden, dass derzeit kein einfaches, kostengünstiges elektrochemisches Messsystem zur „on-line“-Überwachung von H_2O_2 in der Gasphase oder flüssigen Phase existiert, welches den Anforderungen für einen Sterilisations- bzw. Desinfektionsprozess bei höheren Temperaturen Genüge leistet. Alle in der Literaturrecherche beschriebenen Methoden zeigen aus verschiedenen Gesichtspunkten heraus eine mögliche Verfügbarkeit, die allerdings für eine praktische Applikation in vielerlei Hinsicht verbessert und letztendlich im Experiment validiert werden müssten.

Neben den elektrochemischen, in der Literatur beschriebenen H_2O_2 -spezifischen Sensoren, existiert eine Vielzahl von Vorschlägen für die Realisierung von unspezifischen Gassensoren für brennbare Gase. Ein Konzept zur Realisierung von Sensoren für höhere Gaskonzentrationen stellt das kalorimetrische Wirkprinzip dar. Hierbei wird die bei der Verbrennung der brennbaren Gase freigesetzte Wärme detektiert. Diese Gassensoren sind meist aus zwei temperaturempfindlichen Elementen aufgebaut, wobei sich beide in deren katalytischen Aktivität unterscheiden. Aus der Temperaturdifferenz der beiden Elemente kann auf die Analytkonzentration zurückgeschlossen werden. Diese kalorimetrischen Sensoren können in zwei Konzepte unterteilt werden: Sensoren mit und ohne Heizung. Bei den Sensoren mit Heizung wird ein temperaturempfindliches Element geheizt, um die katalytische Aktivität eines auf dem Element abgeschiedenen Katalysators sicherzustellen [108–113].

In [111] wird ein kalorimetrischer Gassensor in Dickschichttechnik beschrieben. Es wurden zwei Heizer aus Platinpaste auf einem Aluminiumsubstrat aufgebracht und auf jeweils einem Element wurde dann eine Mischung aus Gold und Palladium als Katalysator aufgebracht. Die Temperatur der beiden Heizer wurde in einem nicht reaktiven Gas auf 550 K eingestellt und die Temperatur des „passiven“ Heizers nachher konstant auf dieser Temperatur gehalten. Während der Messung in CO steigt die Temperatur des „passiven“ Heizers durch unspezifischen Zerfall um ca. 1,5 K an und eine zweite Messung in H_2 kann nur noch mit einem von zwei Sensoren durchgeführt werden, da der eine zerstört wurde. Es wurden keine Angaben zum Einfluss der Fließgeschwindigkeit, der Gastemperatur und der Luftfeuchtigkeit auf das Sensorsignal gemacht und die Langzeitstabilität der Sensoren wird nicht weiter erwähnt.

Ein Mikro-Thermoelektrischer Wasserstoffsensor wird in [109] beschrieben, bei dem Thermoelemente mit einem Mikroheizer beheizt werden. Es wurden verschiedene Aufbauten getestet, bei denen die Anzahl der in Reihe geschalteten Thermoelemente, die Position des Katalysators sowie die Form des Heizers variiert wurde. Der Sensor, bei dem 18 Thermoelemente in Reihe geschaltet waren, zeigte ein 11- bis 15-fach höheres Signal als der Sensor mit einem einzigen Thermoelement. Die untere Nachweisgrenze des einzelnen Thermoelements ist jedoch besser, da sich bei den mehrfachen Thermoelementen das intrinsische Rauschen nachteilig auf die Sensorperformance auswirkt. Auch dieser Aufbau wurde nicht auf das Ansprechverhalten bei veränderten Gastemperaturen, Volumenströmen und Luftfeuchte untersucht.

Da bei dieser Art Sensoren beide, der passive und der aktive Sensor beheizt werden, ist da-

von auszugehen, dass eine Querempfindlichkeit bzgl. der physikalischen Gaseigenschaften besteht. Bei einer veränderten Temperaturleitfähigkeit bzw. Wärmekapazität werden die Sensoren wegen deren unterschiedlichen Beschichtung unterschiedlich beeinflusst und eine Temperaturdifferenz ohne katalytischen Zerfall wird gemessen. Ein anderer Effekt insbesondere bei höheren Temperaturen und hohen Konzentrationen an brennbaren Gasen ist der unspezifische Zerfall am beheizten Referenzsensor. Daher sollten die unbeheizten kalorimetrischen Sensoren einen Vorteil gegenüber den beheizten aufweisen.

Einen kalorimetrischen Sensor, bei dem Thermoelemente so angeordnet sind, dass deren eines Ende mit einem Katalysator in Kontakt ist, und das andere Ende ohne Katalysator mit dem umgebenden Gas in Kontakt steht, ist in [114] zur Wasserstoffdetektion beschrieben. Die Schenkel der Thermoelemente sind aus Zinndioxid und aus Aluminium aufgebaut, so dass bei der Verwendung als H_2O_2 -Sensor ein unspezifischer Zerfall über die gesamte Schenkellänge stattfindet. Weiterhin ist der Aufbau relativ komplex, da zunächst ein 2 mm hoher „Topf“ aus Glas auf dem Sensor aufgebracht werden muss, in welchen dann der Katalysator eingefüllt wird. Diese Vorrichtung wird dann mit einem Netz verschlossen. Das Ansprechverhalten dieses Sensors wurde bei unterschiedlichen Volumenströmen untersucht und zeigte eine wesentliche Abhängigkeit. Ob dieser Sensor für die Bestimmung der H_2O_2 -Konzentration geeignet ist, kann ohne eingehendere Untersuchungen nicht bestimmt werden.

In [115] wird ein Sensor zur Wasserstoffdetektion beschrieben, welcher auf dem pyroelektrischen Effekt beruht. Diese Art von Sensor benötigt immer ein alternierendes Temperatursignal. Bei dem vorgestellten Sensor wurde also alternierend ein Referenzgas und das Testgas über den Sensor geströmt. Es wurde kein zusätzlicher Heizer für eine Temperaturmodulation eingesetzt, was diesen Sensor für einen Einsatz in industriellen Anlagen unbrauchbar macht.

In Patent [116] wird eine Differenzanordnung aus zwei Platinwiderstandssensoren vorgeschlagen, wobei der eine Sensor eine geringe Menge Platin enthalten soll, um den Zerfall an diesem „Referenzelement“ gering zu halten. Bei dieser Anordnung ist der unspezifische Zerfall an dem Referenzsensor nur sehr schwer beherrschbar. In Patent [117] und [118] wird ein ähnliches Verfahren vorgeschlagen, bei welchem jedoch Materialien verwendet werden, welche bei den hohen Temperaturen und H_2O_2 -Konzentrationen degenerieren; die Funktionalität ist nicht sichergestellt. In Patent [119] wird ein kalorimetrischer Sensor vorgeschlagen, welcher so in eine Rohrleitung eingebaut ist, dass ein beträchtlicher Teil des H_2O_2 -Gemisches durch den Sensor strömt und dabei katalytisch zersetzt wird.

Der Sensor wird bei 120 °C und einem vorher bestimmten Volumenstrom betrieben. Ein komplizierter Aufbau mit verschiedenen Messkammern und Pumpen und Ventilen wird in [120] zur Detektion von H_2O_2 in Flüssigkeiten beschrieben. Alle vorgenannten Patente beinhalten Anordnungen, welche jedoch nicht für die Detektion von hohen Konzentrationen an H_2O_2 bei Temperaturen von bis zu 300 °C geeignet sind.

Innerhalb des Zeitraumes der Dissertationsarbeit wurde ein Patent angemeldet [121] (siehe Anhang). In der Patentschrift wird eine Vorrichtung, welche aus mindestens zwei Temperatursensoren besteht, wovon jeder mit einem anderen Material beschichtet ist, zum Schutz vorgeschlagen. Diese Vorrichtung ist so ausgelegt, dass diese bei Temperaturen oberhalb 200 °C und bei H_2O_2 -Konzentrationen von bis zu 10 Vol.-% betrieben werden kann. Der eine Sensor ist dabei mit einer katalytisch aktiven und der andere mit einer katalytisch passiven Schicht versehen, welche den niedrigen Bedingungen Stand halten. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden Materialien und Aufbauten zur Realisierung eines solchen kalorimetrischen Sensors untersucht.

2.4. Konzepte und Marktstudie zum Nachweis von H_2O_2 mit handelsüblichen Sensoren

Zur Messung der Wasserstoffperoxidkonzentration im Sterilisationsprozess kommen mehrere Messkonzepte und -Verfahren in Frage. Die fünf hier vorgestellten Konzepte sollen lediglich verdeutlichen, auf welche Art und Weise die H_2O_2 -Konzentration mit verschiedenen kommerziell erhältlichen Sensoren bzw. Messverfahren gemessen werden kann. Die einzelnen Konzepte haben jedes für sich Vor- und Nachteile bezüglich Kosten, Aussagekraft des Messsignals und Durchführbarkeit. Zu jedem Konzept sind Sensoren bzw. Messapparaturen vorgestellt, welche sich für diese eignen könnten.

Ein Konzept könnte die Messung der Wasserstoffperoxidkonzentration im Vorratsbehälter und die Messung des Gasvolumenstromes sein. Somit könnte rechnerisch auf die Wasserstoffperoxidkonzentration, die auf das Sterilisationsgut trifft, zurückgeschlossen werden. Dieses System funktioniert folglich nur mit der Annahme, dass die Vermischung des flüssigen Wasserstoffperoxids mit dem Trägergas homogen verläuft. Fehler in der Vermischung würden nicht entdeckt werden. Die H_2O_2 -Konzentration im Vorratsbehälter könnte über eine Dichtemessung mit dem Biegerohrswinger der Firma Centec erfolgen. Der Biegerohrswinger ist aus einem schwingfähigen U-Rohr, einem Antrieb und einer Vorrich-

tung zur Messung der Frequenz aufgebaut. Das U-Rohr wird vom Antrieb in Schwingung versetzt. Die Resonanzfrequenz des Rohres ist massenabhängig und wird von der Frequenzmessvorrichtung ermittelt. Das Volumen des U-Rohres beträgt 75 ml und man kann Dichten von $0\text{--}3\text{ g/cm}^3$ (Soll: $1,0\text{--}1,2\text{ g/cm}^3$) ermitteln. Diese Dichtebestimmung kann mit einer Genauigkeit von $0,1\text{ mg/cm}^3$ (Soll: 7 mg/cm^3) durchgeführt werden. Die Ansprechzeit des 7920 Euro teuren Gerätes beträgt 1 s. Messungen sind im Temperaturbereich von $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchführbar.

Eine weitere Variante könnte die Aufbereitung des Gasgemisches und eine darauf folgende „at-line“-Messung darstellen. Hierbei wird ein Teil des Sterilisationsgasgemisches abgeführt, aufbereitet und dann untersucht. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist, dass das Gas abgekühlt und verdünnt werden müsste, um mit den kommerziell erhältlichen Wasserstoffperoxidsensoren vermessen zu werden. Wird das Gas abgekühlt, kommt es zu einer Kondensation, so dass das Gas getrocknet werden müsste. Während des aufwändigen Prozesses der Gasaufbereitung reagiert eine unbestimmte Menge des Wasserstoffperoxids ab, so dass nur unter Zuhilfenahme von zusätzlichen Kalibrierreihen eine quantitative Aussage über die Konzentration im Sterilisationsgemisch getroffen werden kann. Für die Messung mit diesem System kommen die Sensoren der Firmen GS-Messtechnik (Dräger), Bernt Messtechnik und MSA Auer in Frage. Der elektrochemische Wasserstoffperoxid-sensor der Firma GS-Messtechnik („Drägersensor“) weist eine Lebensdauer von 12-24 Monaten auf. Dieser Sensor ist mit einem internen Speicher ausgelegt, so dass er nur mit einem bestimmten Transmitter (Polytron 2) betrieben werden kann. Der Preis des Komplettsystems (Sensor, Transmitter) beträgt 2163 Euro. Hinzu kommt eine Gasansaug-einheit für den Preis von 756 Euro. Die Firma Dräger bietet den Sensor für 740 Euro und den Transmitter für 1200 Euro an. Das Kalibrierintervall des Sensors beträgt 1 Tag bis 12 Monate und kann je nach Anspruch auf die Genauigkeit voreingestellt werden. Der Messbereich liegt zwischen 0 ppm und 7000 ppm H_2O_2 (Verdünnung 1:10) mit einer Genauigkeit von 5 %. Die Ansprechzeit liegt um 120 s und die Betriebstemperatur liegt zwischen $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Firma Bernt Messtechnik vertreibt eine große Anzahl von Gassensoren; darunter auch den elektrochemischen Sensor T 100 (720 Euro) zur Detektion von Wasserstoffperoxid. Die minimale Lebensdauer dieses wohl für den Einsatz zur Arbeitsplatzüberwachung vorgesehenen Sensors beträgt 24 Monate. Der Messbereich liegt zwischen 0 ppm und 10 ppm H_2O_2 (Verdünnung 1:10000) mit einer Genauigkeit von 10 %. Die Ansprechzeit liegt zwischen 20 s und 40 s, die Arbeitstemperatur im Einsatz liegt zwischen $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Aufgrund der hohen Verdünnung und der Messungenauigkeit ist die Verwendung dieses Sensors sehr fraglich. Die Firma MSA Auer bietet einen

Photoionisationsdetektor an, bei dem Moleküle mit ihrer spezifischen Ionisationsenergie im Gaszustand ionisiert werden. Diese generierten Ionen werden dann nachgewiesen. Der Nachteil ist, dass alle Moleküle mit geringerer Ionisationsenergie ebenfalls ionisiert werden und somit zum Messsignal beitragen. Zum Messbereich gibt die Firma MSA Auer eine lineare Spannweite von 0,1 ppm bis 2000 ppm und einen nichtlinearen Bereich bis zu 10 000 ppm an (Verdünnung 1:7). Die Genauigkeit beträgt gerade 10 % und die Ansprechzeit beträgt ca. 3 s. Das Handheld-Messgerät ist zwischen 0 °C und 40 °C zu betreiben. Die Lebensdauer des Messgerätes beträgt im kontinuierlichen Messbetrieb 5,5 Monate, das Gerät kostet ca. 3444 Euro. Aufgrund der hohen Messgenauigkeit von 10 % ist die Verwendung dieses Sensors nicht empfehlenswert.

Ein weiterer Weg wäre die komplette Überführung des H_2O_2 -Dampfgemisches aus der Gasphase in die flüssige Phase. Hierbei könnte der abgeführte Gasstrom in ein Wasserbad geleitet und dann die Konzentration in der flüssigen Phase ermittelt werden. Auch hierbei entstehen die Nachteile, wie sie sich im zuvor geschilderten Verfahren ergeben. Zur Messung in der flüssigen Phase nach beschriebenem Modell kommen die Sensoren der Firmen Alldos und Sartorius in Frage. Die Firma Alldos, die im wesentlichen Sensorik und Aktorik für die Schwimmbadwasserdesinfektion anbietet, verwendet eine membranbedeckte Redoxelektrode, die mit einem herstellereigenen Durchflusssystem betrieben wird. Der minimale Durchfluss von 30 l/h muss zur ordnungsgemäßen Funktion des Sensors eingehalten werden. Limitierend für die Lebensdauer sind der Innenelektrolyt, der je nach Wasserstoffperoxidkonzentration ca. 6 Monate haltbar ist, sowie die Membrankappe, die je nach Wasserqualität eine Standzeit von bis zu 12 Monaten aufweist. Die Redoxelektrode mit Membrankappe und Innenelektrolyt kostet 1038 Euro, die Redoxelektrode alleine kostet 960 Euro. Somit sind die Kosten der Verbrauchsmaterialien auf ca. 78 Euro pro Halbjahr zu beziffern. Ein komplettes Messsystem mit Messverstärker und Messzelle kostet 2930 Euro. Hinzu kommt noch eine Entnahmepumpe (388 Euro) sowie ein Entnahmerohr aus PVC (zwischen 113 Euro und 257 Euro). Der Messbereich erstreckt sich über den Bereich von 0 – 2000 mg/l mit einer Ansprechzeit von ca. 300 s. Die Arbeitstemperatur beträgt 0 – 45 °C. Eine Funktionsprüfung sollte laut Hersteller jede Woche durchgeführt werden. Zur Messung mit diesem Verfahren und Sensor müssten 0,03 l Dampfgemisch jede Sekunde in 10 ml Wasser geleitet werden, um einen Konzentrationsbereich von ca. 50 – 300 mg/l abzudecken. Die Ableitung von 0,03 l Sterilisationsdampf pro Sekunde würde ca. 1 % des Sterilisationsgemisches entsprechen. Die minimal erforderliche Durchflussleistung von 30 l/h würde mit diesen Parametern abgedeckt werden. Die Firma Sartorius bietet eine Redox-Einstabmesskette an. Diese Elektrode weist keine

Membran auf und ist nicht speziell für die Wasserstoffperoxiddetektion konzipiert. Es sind keine weiteren Aussagen bezüglich der Performance vom Hersteller benannt. Die Redoxelektrode arbeitet in einem Temperaturbereich von -5°C bis 100°C und kostet 115 Euro. Diese Redoxelektrode stellt eine günstige Alternative dar, die jedoch ausführlich getestet werden müsste.

Die direkte Messung der Wasserstoffperoxidkonzentration in der Gasphase ist derzeit nur mit einem IR-Verfahren realisierbar. Die Vorteile sind die berührungslose Messung sowie die spezifische Messung der Wasserstoffperoxidkonzentration. Das Sterilisationsgas bleibt bei diesem Verfahren unverändert. Die Infrarot-Technik (IR) ist ein Verfahren, welches auf der stoffspezifischen Absorption von Licht bei bestimmten Wellenlängen beruht. Es wird unterschieden in die Nah-Infrarot(NIR)- und die Mittlere-Infrarot(MIR)-Spektroskopie. Die Absorption rührt im NIR-Bereich von der Anregung der Elektronenzustände und im MIR-Bereich von der Anregung der Molekülschwingungszustände. Damit ist die MIR-Spektroskopie spezifischer als die NIR-Spektroskopie. Bei der Absorptionsspektroskopie wird polychromatisches Licht durch das Messmedium geschickt und die Leistung einer jeden Wellenlänge detektiert. Als Messsignal für die Absorption dient die Differenz aus der Ausgangsleistung und der Eingangsleistung. Von größerem Aufwand wird die Realisierung eines an den Prozess angepassten Messsystems sein. Es existieren alle erforderlichen Apparaturen wie Spektrometer, Lichtwellenleiter, Gasmesszellen und Detektoren in großer Anzahl. Jedoch sind diese Systeme, besonders im MIR-Bereich, mit einem hohen Kostenaufwand verbunden. Nach Untersuchungen des Messsystems und -signals bietet sich das kostengünstigere TDLAS- (Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy) Verfahren an. Hier wird im Wesentlichen das teure Spektrometer durch eine günstige Laserdiode ersetzt. Weiterhin können alle anderen Elemente optimiert und kostengünstiger gestaltet werden. Der enorme Vorteil der Absorptionsspektroskopie besteht in der berührungslosen Messmethode (kein Einfluss auf den Analyten), der Möglichkeit einer Mehrparametermessung sowie in der hohen Messgeschwindigkeit, die im Idealfall 0,5s betragen kann. Es gibt eine Vielzahl von Firmen, die NIR-Spektrometer anbieten. Darunter die Firmen Polytec (Mod. PSS NIR), getspec (Mod. CDINIR USB 1.7 512 Pixel) und Carl Zeiss Jena GmbH (Mod. MCS 511). Der Unterschied der Geräte der Firmen Polytec und getspec liegt im wesentlichen in der spektralen Auflösung, die bei der Firma Polytec mit 2,5 nm fast doppelt so hoch ist, wie bei dem Gerät der Firma getspec. Das Gerät der Firma Polytec soll 19 910 Euro kosten. Der Preis des NIR-Spektrometers der Firma getspec liegt bei 15 300 Euro. Die Auflösung des Gerätes der Firma Carl Zeiss Jena GmbH liegt bei 3 nm und der Preis ca. 22 000 – 25 000 Euro. MIR-Spektrometer werden von den Firmen

C3-Analysentechnik (Diamond 20) Bruker Optik GmbH (Vertex 70) und Digilab GmbH (Scimitar FTS 2000) angeboten. Das Gerät der Firma C3-Analysentechnik besitzt einen absolut robusten Aufbau (für den Einsatz in Panzern entwickelt), bei dem das relativ anfällige, klassische Michelson-Interferometer durch zwei robuste, halbdurchlässige Prismen ersetzt wurde. Die Firma gibt eine spektrale Auflösung von 2 cm^{-1} im Spektralbereich von $7400 - 450\text{ cm}^{-1}$ an. Das Gerät ist mit einem N_2 -gekühltem MCT-Detektor und einer Software zur Online-Messung ausgestattet. Der Preis beträgt 50 500 Euro. Der Vorteil der teureren MCT-Detektoren liegt in der Auflösung bzw. der Geschwindigkeit der Detektoren gegenüber DTGS-Detektoren (ca. Faktor 2). Des Weiteren ist das Signal-Rausch-Verhältnis der MCT-Detektoren besser als das der anderen. Das Gerät der Firma Bruker Optik ist ebenfalls schwingungsunempfindlich aufgebaut. Das Michelson-Interferometer wird automatisch nachjustiert. Die spektrale Auflösung beträgt minimal $0,5$ Wellenzahlen (apodisiert) im gesamten Spektralbereich von $7500 - 370\text{ cm}^{-1}$. Ausgestattet mit einem DLATGS-Detektor, einer Software zur Online-Messung sowie einer Gasmesszelle kostet das Gerät 33 800 Euro. Das günstigste Gerät bietet die Firma Digilab an. Die spektrale Auflösung im Wellenlängenbereich von $7500 - 400\text{ cm}^{-1}$ beträgt 1 cm^{-1} . Ausgestattet mit einer Messsoftware und einem DTGS-Detektor kostet das Gerät 18 200 Euro. Als Element, welches direkt mit dem Messmedium in Kontakt gerät, kommen zusätzlich zu dem erforderlichen Spektrometer Messzellen zur Detektion im gasförmigem Zustand sowie Messsonden zur Detektion im flüssigen Zustand zum Einsatz. Aufgrund der hohen Ansprüche an die Sensorelemente können Zellen und Sonden der Firma C3-Analysentechnik (Axiom, USA) benutzt werden. Die Messzellen sind beheizbar und bis ca. 200°C zu betreiben. Der Kostenpunkt liegt bei 8000 Euro. Die Messsonden können nur in kondensierter Phase Messen und benötigen eine Schichtdicke des Kondensats von ca. $3\text{ }\mu\text{m}$. Die Messsonden kosten ca. 20 000 Euro und eignen sich für die Untersuchung der H_2O_2 -Konzentration auf den Verpackungswänden während des Prozesses.

Mit Indikatorpapier könnte eine Aussage über den Kontakt der Verpackung mit Wasserstoffperoxiddampf getroffen werden. Hiermit könnte zumindest eine Ja/Nein-Aussage über die Sterilisation getroffen werden. Nachteilig hierbei ist der pro Getränkeverpackung aufkommende Kostenaufwand. Die Firmen Zellweger Analytics und Macherey-Nagel bieten Indikatorpapier, welches in Kontakt mit H_2O_2 eine Farbumwandlung erfährt, an. Diese Farbumwandlung dient als Messsignal. Das angebotene Indikatorpapier der Firma Zellweger Analytics ist von 0,2 ppm bis 0,3 ppm sensitiv. Dieses Indikatorpapier könnte allenfalls für Überwachungszwecke eingesetzt werden. Die Ausleseeinheit kostet 6000 Euro und eine Rolle Indikatorpapier mit ca. 2800 Messfenstern kostet ca. 78 Euro. Die Teststreifen

der Firma Macherey-Nagel werden in verschiedenen Ausführungsformen geliefert, welche sich in der Messspanne unterscheiden. Sie sind lieferbar mit Sensitivitäten von 0,5 mg/l bis 1000 mg/l. Der Preis von 100 Testpapieren der Ausführungsform von 0,5 – 25 mg/l beträgt ca. 16 Euro. Hier bleibt zu untersuchen, ob sie mit der gegebenen Luftfeuchtigkeit auch in Gasphase auf H_2O_2 reagieren.

Weitere Verfahren könnten die indirekte Messung der Wasserstoffperoxidkonzentration über Reaktionspartner oder physikalische Eigenschaften des Gases darstellen. Ein breites Anwendungsspektrum in der kommerziellen Gassensorik finden thermische Gassensoren. Im wesentlichen existieren zwei Gruppen: die katalytischen Gassensoren und die Wärmeleitfähigkeitssensoren. Bei den katalytischen Gassensoren wird ein Platindraht je nach zu bestimmendem Gas auf eine Temperatur zwischen 300 °C und 600 °C aufgeheizt. Brennbare Gase reagieren an der Oberfläche und erhöhen die Temperatur des Platindrahtes. Diese Temperaturerhöhung führt zu einer Leitfähigkeitsänderung des Drahtes, die als Messsignal dient.

Die Kosten solcher Sensoren fangen bei ca. 10 Euro an. Bei den Wärmeleitfähigkeitssensoren wird über einen Heizdraht und einen Temperatursensor die spezifische Wärmeleitfähigkeit eines Gases gemessen. Konzentrationsabhängig verändert sich, bei zum Beispiel gleichbleibender Heizleistung, die Temperatur am Temperaturfühler. Solche Sensoren werden von mehreren Herstellern geliefert. Jedoch existieren hierunter keine expliziten Wasserstoffperoxidsensoren. Solch ein Sensor wird unter anderen von der Firma LFE zu einem Preis von ca. 4000 – 6000 Euro angeboten. Die Firma c2v bietet solche Sensoren ab ca. 60 Euro an. Bei dieser Art Sensor stellt der unspezifische Zerfall an den beheizten Sensorelementen ein Problem dar.

Als eine nächste Variante könnten unspezifische Metalloxidhalbleitergassensoren, bei denen eine Leitfähigkeitsänderung des Sensormaterials, die von reduzierenden und oxidierenden Gasen hervorgerufen wird, verwendet werden. Diese Sensoren arbeiten ebenfalls bei 300–600 °C. Die Detektoren könnten im Prozessgas durch z.B. einatomigen Sauerstoff ihre Leitfähigkeit erhöhen oder durch Sauerstoffmoleküle ihre Leitfähigkeit erniedrigen. Die Firma Umweltsensortechnik GmbH bietet solche Sensoren an. Die Sensoren GGS5333T (NO_2 , O_3) oder GGS6333T (H_2) sind für einen Preis von 11 Euro und 15 Euro erhältlich. Weit verbreitet sind auch Sensoren der Firma Figaro; temperaturbeständige Sensoren, wie der TGS816 (C_xH_y) und TGS823 (Alkohol, org. Lösemittel), sind für einen Preis von jeweils ca. 15 Euro erhältlich. Festkörperionenleiter hingegen arbeiten bei Temperaturen zwischen 450 °C und 950 °C. Der wichtigste Festkörperionenleiter ist Zirkoniumdioxid

(ZrO_2), in dem Sauerstoffionen sehr gut diffundieren können. Der bekannteste Vertreter der Festkörperionenleiter ist die Lambda-Sonde. Das Material des Sensors (Zirkondioxid) ist temperaturbeständig und sehr resistent gegen aggressive Medien. Es könnte der Sauerstoffgehalt, der beim Zerfall des Wasserstoffperoxids entsteht, als Messsignal dienen. Da die maximale H_2O_2 -Konzentration ca. 7 Vol.-% beträgt, und beim Zerfall von zwei Wasserstoffperoxidmolekülen ein Molekül Sauerstoff entsteht, sollte der Sensor einen Messbereich von ca. 21 – 24,5 Vol.-% aufweisen. Hierfür eignet sich der Sensor SO-A0, welcher von der Firma unitronic zu einem Preis von ca. 80 Euro angeboten wird.

Innerhalb dieser Arbeit wird unter Anderem die Verwendung unterschiedlicher, kommerziell erhältlicher Halbleitersensoren und eines Festkörperionenleiters zur Verwendung als H_2O_2 -Sensor bzw. zur Bestimmung der mikrobioziden Wirksamkeit von H_2O_2 -Gas diskutiert. Unter allen vorgestellten Konzepten und kommerziellen Nachweisprinzipien ist insbesondere mit diesen Sensoren die Verwirklichung eines kostengünstigen Messverfahrens zu erwarten.

3. Experimentelles

Zur Durchführung von Tests mit verschiedenen Gassensoren und Transducern zur Entwicklung eines Messsystems zur H_2O_2 -Detektion wurde ein Versuchsstand konzeptioniert und aufgebaut, der die Konditionen in realen Abfüllanlagen simuliert bzw. nachbildet. Zur Charakterisierung des Versuchsstandes bezüglich des Verhaltens des H_2O_2 -Dampfes wurde der Zerfall von H_2O_2 bei verschiedenen Parametern simuliert (Kapitel 3.1). In dem nachfolgenden Unterkapitel 3.2 wird der Aufbau des Versuchsstandes erläutert. In Kapitel 3.2.1 wird das Temperaturverhalten während der Sterilisation in und unter den Sterilisationsdüsen charakterisiert. Die Berechnung der aus dem Volumenstromablesewert und dosierten Wasserstoffperoxidgehalt resultierenden H_2O_2 -Konzentration in der Gasphase wird in Kapitel 3.2.2 erläutert. In den Kapiteln 3.3 bis 3.5 werden weitere Aufbauten für verschiedene Untersuchungen erklärt und in den Kapiteln 3.6 und 3.7 verschiedene Herstellungsverfahren zur Realisierung eines H_2O_2 -Sensors in verschiedenen Aufbauten (Kapitel 3.8) erläutert.

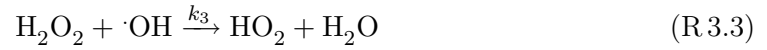
3.1. Simulation des Zerfalls von H_2O_2

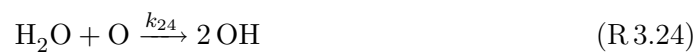
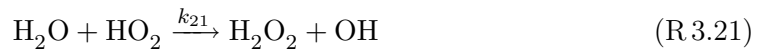
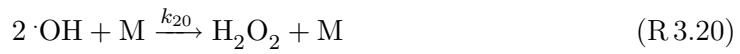
Der Zerfall von H_2O_2 wurde numerisch anhand von Reaktionen zwischen H_2O_2 , H_2O , O_2 und N_2 untersucht. Hierzu wurden aus allen Reaktionen zwischen den Molekülen, die thermodynamisch möglich sind, ausgesucht und unter Zuhilfenahme experimentell ermittelter Geschwindigkeitsgesetze, der Zerfall für verschiedene Temperaturen simuliert. Hierin werden die 14 Reaktionen, welche für den H_2O_2 -Zerfall in [122] vorgeschlagen werden, berücksichtigt.

Zur Durchführung der numerischen Simulation wurde in Schritten von $0,1\text{ }\mu\text{s}$ für jede einzelne Reaktion der Stoffumsatz berechnet. Ausgehend von den Ausgangskonzentrationen der einzelnen Moleküle wurde der Verbrauch bzw. die Bildung eines Stoffes parallel für alle Reaktionen berechnet. Als Ausgangskonzentration wurde für jede Molekülsorte die relative Konzentration, bezogen auf die H_2O_2 -Konzentration, ausgewählt. Die neuen

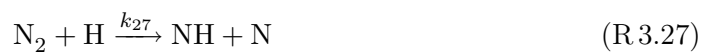
Stoffmengen wurden anschliessend berechnet und als Ausgangsgrösse für den nächsten Berechnungsschritt verwendet. Durch die Wahl der sehr geringen Schrittweite von 0,1 μ s ist der Fehler durch die parallele Berechnung der Stoffumsätze minimiert. Das Programm zur numerischen Simulation ist so gestaltet, dass bei länger gewählten Reaktionszeiten ($>0,1$ s) die Simulation mit der selben Schrittweite durchgeführt wird.

Zur Simulation des H_2O_2 -Zerfalls wurden zunächst 25 mögliche Reaktionen berücksichtigt:





evtl. noch:



Dazu wurden folgende Geschwindigkeitskonstanten ausgewählt:

$$k_1 \quad \text{keine Daten verfügbar} \quad (3.1)$$

$$k_2 = 1,22 * 10^{21} [\text{cm}^3/\text{mol} \cdot \text{s}] * \left(\frac{T}{298K}\right)^{-4,86} * e^{(-26822K/T)} \quad [123] \quad (3.2)$$

$$k_3 = 7,83 * 10^{12} [\text{cm}^3/\text{mol} \cdot \text{s}] * e^{(-670K/T)} \quad [124] \quad (3.3)$$

$$k_4 = 2,89 * 10^{13} [\text{cm}^3/\text{mol} \cdot \text{s}] * e^{(250K/T)} \quad [125] \quad (3.4)$$

$$k_5 \quad \text{keine Daten verfügbar} \quad (3.5)$$

$$k_6 = 1,81 * 10^{12} \quad [123] \quad (3.6)$$

$$k_7 = 3,01 * 10^{13} [\text{cm}^3/\text{mol} \cdot \text{s}] * e^{(-866K/T)} \quad [124] \quad (3.7)$$

$$k_8 = 1,69 * 10^{14} [\text{cm}^3/\text{mol} \cdot \text{s}] * e^{(-440K/T)} \quad [124] \quad (3.8)$$

$$k_9 = 9,0 * 10^{12} [\text{cm}^3/\text{mol} \cdot \text{s}] * \left(\frac{T}{298K}\right)^{0,47} * e^{(-230K/T)} \quad [126] \quad (3.9)$$

$$k_{10} \quad \text{keine Daten verfügbar} \quad (3.10)$$

$$k_{11} = 1,69 * 10^{12} [\text{cm}^3/\text{mol} \cdot \text{s}] * e^{(-1890K/T)} \quad [124] \quad (3.11)$$

$$k_{12} = 3,1 * 10^{10} [\text{cm}^3/\text{mol} \cdot \text{s}] * \left(\frac{T}{298K}\right)^{2,4} * e^{(1060K/T)} \quad [127] \quad (3.12)$$

$$k_{13} \quad \text{keine Daten verfügbar} \quad (3.13)$$

$$k_{14} = 2,74 * 10^{12} [\text{cm}^3/\text{mol} \cdot \text{s}] * \left(\frac{T}{298K}\right)^{0,4} * e^{(372K/T)} \quad [128] \quad (3.14)$$

$$k_{15} = 4,13 * 10^{10} [\text{cm}^3/\text{mol} \cdot \text{s}] * \left(\frac{T}{298K}\right)^{2,8} * e^{(-1950K/T)} \quad [123] \quad (3.15)$$

$$k_{16} = 9,70 * 10^{12} [\text{cm}^3/\text{mol} \cdot \text{s}] * e^{(-2380K/T)} \quad [129] \quad (3.16)$$

$$k_{17} = 2,07 * 10^{11} [\text{cm}^3/\text{mol} \cdot \text{s}] * \left(\frac{T}{298K}\right)^{2,67} * e^{(-3160K/T)} \quad [124] \quad (3.17)$$

$$k_{18} = 1,23 * 10^{14} [\text{cm}^6/\text{mol}^2 \cdot \text{s}] * \left(\frac{T}{298K}\right)^{-1,2} \quad [130] \quad (3.18)$$

$$k_{19} = 1,34 * 10^{12} * \left(\frac{T}{298K}\right)^{0,75} * e^{(-1580K/T)} \quad [131] \quad (3.19)$$

$$k_{20} = 3,81 * 10^{15} [\text{cm}^6/\text{mol}^2 \cdot \text{s}] * \left(\frac{T}{298K}\right)^{-0,765} \quad [124] \quad (3.20)$$

$$k_{21} = 2,8 * 10^{13} [\text{cm}^3/\text{mol} \cdot \text{s}] * e^{(-16478K/T)} \quad [132] \quad (3.21)$$

$$k_{22} = 5,42 * 10^{13} [\text{cm}^3/\text{mol} \cdot \text{s}] * e^{(-19966K/T)} \quad [123] \quad (3.22)$$

$$k_{23} = 2,4 * 10^{13} [\text{cm}^3/\text{mol} \cdot \text{s}] * e^{(-20200K/T)} \quad [133] \quad (3.23)$$

$$k_{24} = 1,36 * 10^{14} [\text{cm}^3/\text{mol} \cdot \text{s}] * e^{(-9240K/T)} \quad [133] \quad (3.24)$$

$$k_{25} = 1,77 * 10^{14} [\text{cm}^3/\text{mol} \cdot \text{s}] * e^{(-8381K/T)} \quad [134] \quad (3.25)$$

$$k_{26} = 1,82 * 10^{10} \quad [135] \quad (3.26)$$

$$k_{27} = 3,17 * 10^{14} [\text{cm}^3/\text{mol} \cdot \text{s}] * \left(\frac{T}{298K}\right)^{0,5} * e^{(-74450K/T)} \quad [136] \quad (3.27)$$

Mittels dieses Reaktionssystems wurde der Stoffumsatz der am H_2O_2 -Zerfall beteiligten Spezies berechnet und zum Vergleich der allgemein gültige Zerfallsmechanismus verglichen. Dieser folgt bei Temperaturen über 400°C bis 450°C dem Mechanismus der Reaktionen R 3.2, R 3.3 und R 3.6 [133]. Die Gesamtzerfallsrate von H_2O_2 ist dabei doppelt so hoch wie die aus Reaktion R 3.2. Eine weitere Abbruchreaktion könnte noch Reaktion R 3.4 darstellen, welche jedoch nicht die Stoichiometrie der Reaktion verändert.

3.2. Aufbau des Versuchsstandes

In Abbildung 3.1 ist der Versuchsstand, der im Wesentlichen die Sterilisationseinheit einer realen Abfüllanlage nachbildet, dargestellt. Die wesentlichen Elemente stellen die Vorratsbehälter für Wasserstoffperoxid (Aobafos, Spezifikation siehe Anhang A) und Wasser (unbehandeltes Leitungswasser), sowie die Heizung zur Verdampfung des gebildeten Aerosols und die Sterilisationskammer dar. Die Anlage wird über eine DAQ-Karte (DataAquisition) angesteuert und die mit den Sensoren erzielten Messwerte über dieselbe ausgelesen.

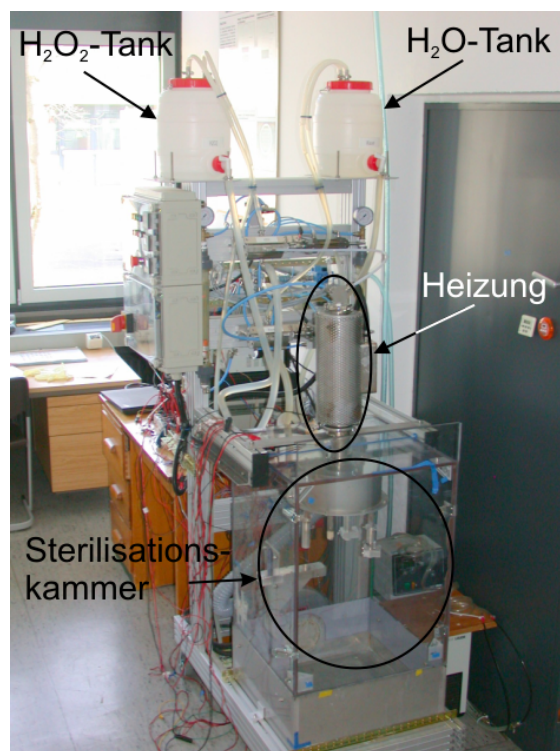


Abbildung 3.1.: Versuchsstand zur wahlweisen Erzeugung von Wasserstoffperoxiddampf und Wasserdampf.

In Abbildung 3.2 ist der schematische Aufbau zur Erzeugung des H_2O_2 -Dampfes dargestellt. In der Abbildung sind in Grossbuchstaben die Stoffströme und in Kleinbuchstaben die Apparaturen zur Erzeugung des Dampfes gekennzeichnet. Die Indizes 1 und 2 kennzeichnen die zwei verschiedenen Kreisläufe für Wasser und Wasserstoffperoxid. Die Treibluft A wird mit der entsprechenden Flüssigkeit C, aus den Behältern L, gemischt und zu einem Aerosol B zerstäubt. Dieses Aerosol wird in der Heizung (D) verdampft und durch ein Rohrsystem E geleitet, um durch die Düsen (F) in die Sterilisationskammer zu gelangen.

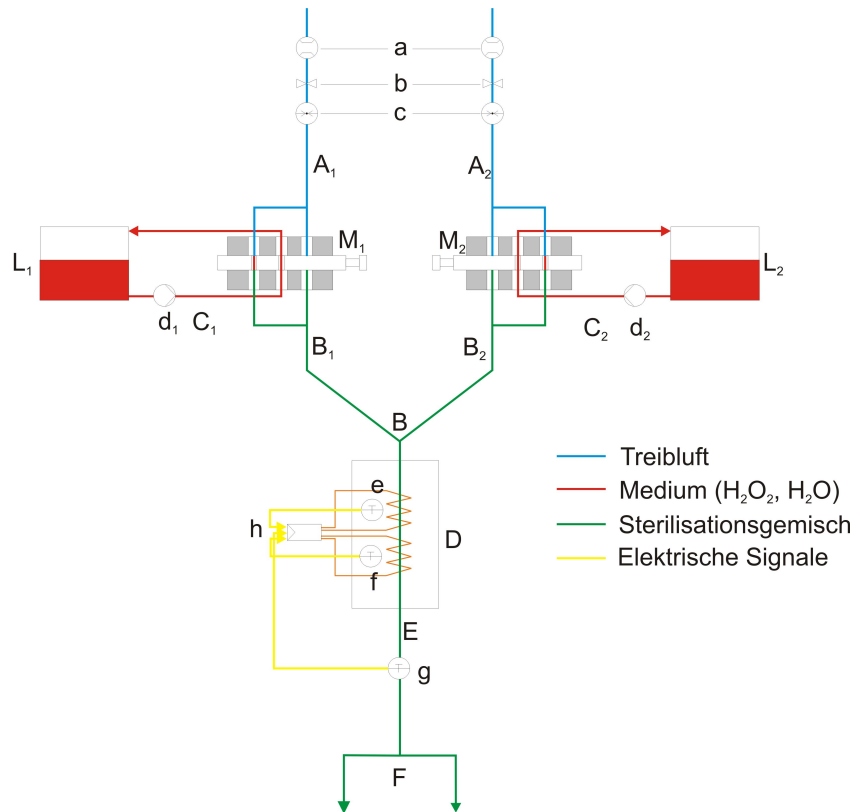


Abbildung 3.2.: Schemazeichnung des Versuchsstands zur wahlweisen Erzeugung von Wasserstoffperoxiddampf und Wasserdampf.

Die Treibluftmenge wird über ein Ventil (b) gesteuert und kann über einen Schwabedurchflussmesser (a) und einen Drucksensor (c) ausgelesen und berechnet werden. Die Flüssigkeiten werden mittels Umlaufpumpen (d) durch Dosierkolbenpumpen (M) gepumpt und damit zum Luftstrom dosiert. Die Erzeugung des H_2O_2 - sowie des Wasserdampfes geschieht über die Komplettverdampfung des zuvor erzeugten Aerosols. Durch die vollständige Verdampfung wird eine Aufkonzentrierung von Wasserstoffperoxid verhindert. In Abbildung 3.3(a) ist die isometrische Ansicht der Verdampfungseinrichtung

(D) des Versuchsstandes dargestellt. In der Schnittzeichnung (Abbildung 3.3(b)) ist der innere Teil der Heizung mit den „Drallkörpern“ zu erkennen. Diese dienen der besseren

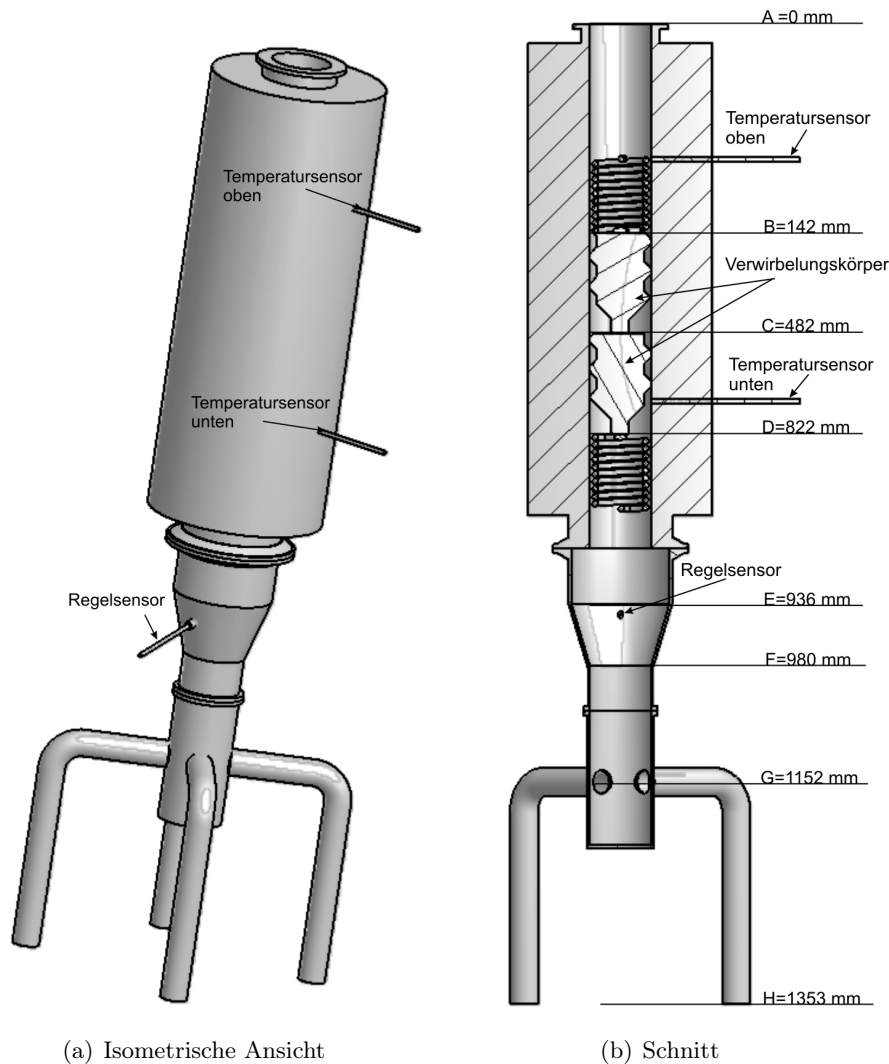


Abbildung 3.3.: Isometrische (a) und Schnittansicht (b) der Heizung zur Verdampfung des Aerosols.

Verwirbelung des Aerosols, so dass eine gleichmässige Verdampfung stattfinden kann. Die Heizung beinhaltet zwei Heizwicklungen (obere und untere), deren Temperatur an der Oberfläche des Heizungsrohres mit zwei Temperaturfühlern (e,f) ermittelt wird. Die obere Heizwicklung wird auf 140 °C, gemessen mit dem Oberflächenfühler, eingeregelt. Die untere Heizwicklung wird standardmässig über den unterhalb des Heizaustritts angebrachten Temperaturfühler (g) auf 270 °C eingeregelt. Die Oberflächentemperatur

der unteren Heizwicklung ist damit proportional zur verwendeten Wärmemenge, welche aufgebracht werden muss, um das Gas auf die Regeltemperatur zu heizen.

Die Strömung während der kompletten Verdampfung kann als turbulent angenommen werden; bereits am Heizungseingang (Querschnitt A in Abbildung 3.3(b)) wird eine Reynoldszahl von über 16000 erzielt. Die kritische Reynoldszahl, welche den Übergang von laminarer zu turbulenter Strömung angibt, beträgt 2320. Die Reynoldszahl wurde überschlagsweise mit der Viskosität von $12,5 \mu\text{Pa}$ s (Wert von Wasserdampf bei ca. 100°C), einer Dichte von $1,2 \text{ kg/m}^3$ und einer mittleren Geschwindigkeit von 8 m/s berechnet. Die niedrigste Reynoldszahl beträgt innerhalb der Heizung, an den Drallkörpern, ca. 14000.

Zur Berechnung des Wärmestroms, während das Gas durch die Spiralen strömt, werden folgende Annahmen gemacht:

$$\Theta = 280^\circ\text{C} \quad (3.28)$$

$$c_p = 1,99 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K} \quad (3.29)$$

$$L_{\text{Spirale}} = 7,9 \text{ mm} \quad (3.30)$$

$$\nu = 90 \text{ m/s} \quad (3.31)$$

$$\rho = 0,75 \text{ kg/m}^3 \quad (3.32)$$

$$\eta = 25 \times 10^{-6} \text{ Pa} \cdot \text{s} \quad (3.33)$$

$$\lambda = 4,5 \text{ W/m} \cdot \text{K} \quad (3.34)$$

Mit diesen Werten wird der Wärmeübergangskoeffizient nach Gleichung (2.4) auf Seite 10 zu $245 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ berechnet. Die Wärmeübergangsfläche beträgt $2,14 \times 10^{-2} \text{ m}^2$, bei einer Temperaturdifferenz von ca. 530°C beträgt der Wärmestrom somit 2790 W in der Spirale. Tatsächlich beträgt die maximale Heizleistung der Heizung 6 kW , um Regeldifferenzen ausreichend schnell einregeln zu können.

3.2.1. Temperaturen und Geschwindigkeiten

Zur Bestimmung der Funktionsweise des Versuchsstandes werden im Folgenden zwei Fälle betrachtet, bei denen unterschiedliche Betriebszustände erzielt wurden: Im ersten Fall wurde nur der Nominalvolumenstrom von $10 \text{ m}^3/\text{h}$ Luft untersucht und im zweiten Fall wurde zusätzlich $1100 \mu\text{l/s}$ Wasser zudosiert. Wasser wurde zur Simulation der Dosierung von H_2O_2 verwendet, da dieses im Gegensatz zu H_2O_2 nicht exotherm zerfällt. In Abbildung 3.4 sind die Temperaturen bei den zwei Betriebszuständen bei den jeweiligen

Positionen in Abbildung 3.3(b) dargestellt. Bei der Position A besitzen beide Stoffströme die gleiche Temperatur ebenso an Position B, was ungefähr der Stelle des oberen Thermoelements entspricht. Hier beträgt die Temperatur in beiden Fällen $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ (413 K). Bei Position D besitzen die Temperaturen die höchste Differenz. Die Temperaturen entsprechen der Oberflächentemperatur der unteren Heizung, welche benötigt wird, um am Punkt E (Regelsensor) die Temperatur von $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ (543 K) zu erreichen. Für die Bestimmung der Temperatur am Punkt C wurde ein linearer Temperaturgradient zwischen Punkt B und D angenommen. Die Temperaturen am Punkt D betragen für die Luftdosierung 673 K und für die Wasserdosierung 893 K . Die Temperatur bei der Luftdosierung beträgt damit 75% der Temperatur bei Wasserdosierung. Betrachtet man die Wärmekapazitäten der beiden Gase, fällt auf, dass die von Luft mit $1,1\text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$ rund 77% unter der der Wasserdosierung ($1,42\text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$) liegt. Im weiteren Verlauf fällt die Temperatur des Gases bis auf die Temperatur am Ausgang der Heizungsdüsen (Position H) auf die Temperatur von 453 K bei Luft und 473 K bei Wasserdosierung. Der Verlauf ist nicht komplett linear, da durch die teilweise Isolierung der Düsen, die Temperaturleitfähigkeit der Materialien nicht genau übereinstimmt.

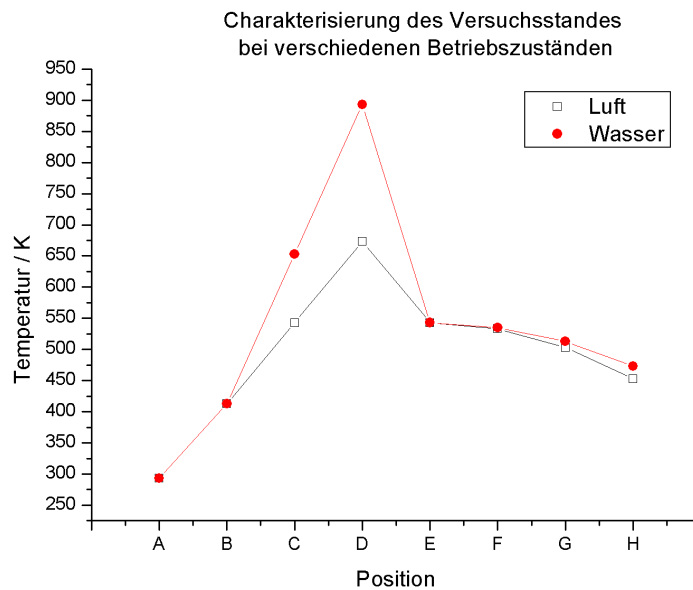


Abbildung 3.4.: Temperaturen des Versuchsstandes bei Luft und zusätzlicher Wasserdosierung.

In Abbildung 3.5 ist der Temperaturgradient der beiden Fälle über dem zurückgelegten Gasweg von Position E bis H dargestellt. Der Gradient bei der Dosierung von Wasser ist niedriger, da auf Grund der höheren Wärmekapazität die Temperatur weniger stark

abfällt. Das Verhältniss des Gradienten bei Wasserdosierung ($-0,16 \text{ K/mm}$) und Luft ($-0,21 \text{ K/mm}$) beträgt 76 %.

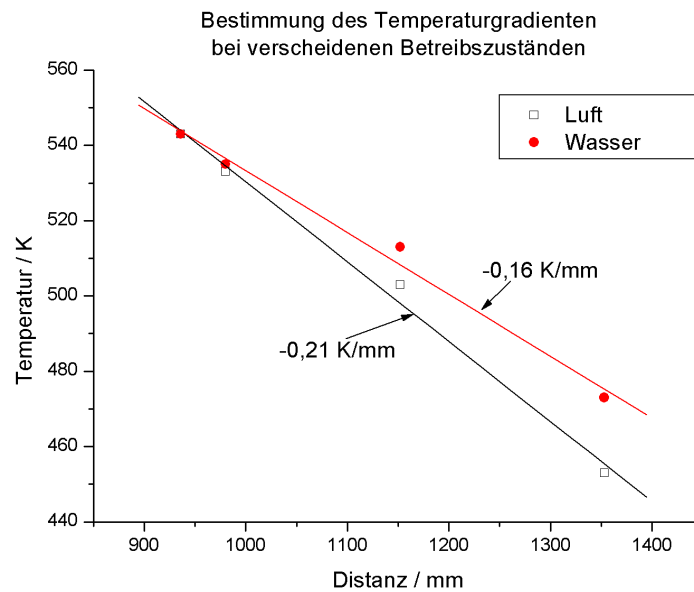


Abbildung 3.5.: Temperaturgradient des Versuchsstandes bei Luft und zusätzlicher Wasserdosierung.

Für die Berechnung des H_2O_2 -Zerfalls ist die maximale Temperatur des Gases wichtig, und nicht wie zuvor in Abbildung 3.4 an Position D aufgetragen, die Oberflächentemperatur der Heizung. Unter der Annahme der zuvor ermittelten Temperaturgradienten, kann die maximale Temperatur des Gases in der Heizung berechnet werden. Nimmt man zwischen Position D und E die gleichen Temperaturgradienten an, wie zwischen den Positionen E und H, ergeben sich die in Abbildung 3.6 abgebildeten Temperaturverläufe. Die maximalen Temperaturen des Gases betragen bei Luft 583 K (310°C) und bei Wasserdosierung 573 K (300°C). Bei der Erwärmung des Gases durch die Heizung erhöht sich die Temperatur der Luft auf Grund der geringeren Wärmekapazität stärker, und die Abkühlung des Gases ab der Position D ist für Luft aus dem selben Grund ebenfalls stärker.

Als weiterer Wert zur späteren Charakterisierung von Sensoren in und unter den Auslassdüsen dient die Zeit, welche das Gas benötigt, um die Verdampfungseinheit zu durchqueren. Zur Bestimmung der Durchlaufzeit wird die Geschwindigkeit an charakteristischen Punkten ermittelt und deren Kehrwert über der Entfernung (Wegstrecke) zum Düseneingang integriert. In Abbildung 3.7 sind die resultierenden Laufzeiten für Luft und bei

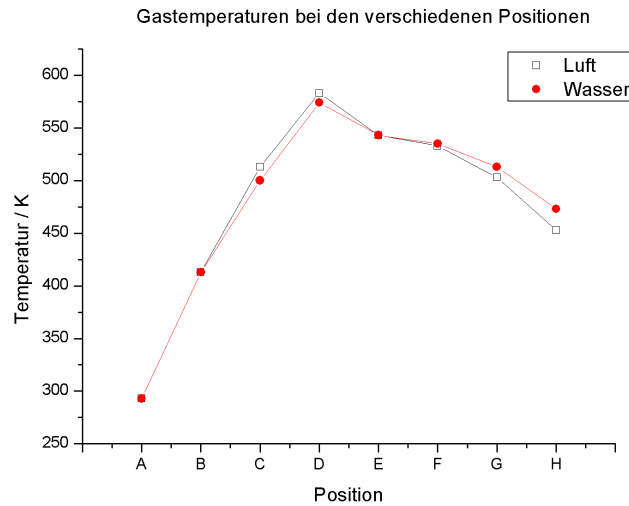


Abbildung 3.6.: Gastemperaturen bei den verschiedenen Positionen.

zusätzlicher Wasserdosierung aufgetragen. Die Laufzeit beträgt für Luft ca. 0,3s und für Wasser 0,2s. Nach einem Parameterwechsel des Versuchsstandes stellt sich eine neue Konzentration unmittelbar innerhalb von maximal 0,3s am Düsenausgang ein.

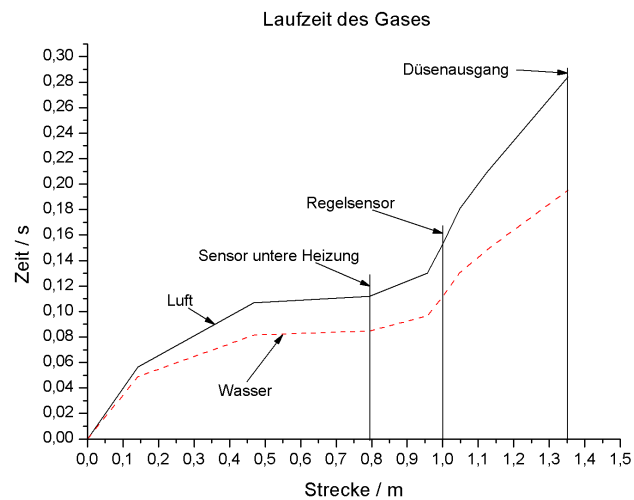


Abbildung 3.7.: Laufzeit des Gases im Versuchsstand.

3.2.2. Berechnung der H_2O_2 -Konzentration im Versuchsstand

Die Konzentration einer Molekülsorte kann im verwendeten Versuchsstand aus den folgenden Kenngrößen berechnet werden:

- Dosierung der verschiedenen Ausgangslösungen (z.B. H_2O_2 , H_2O),
- Gewichtsprozent der entsprechenden Molekülsorte in den Ausgangslösungen,
- Druck der Treibluft am Schwebekörperdurchflußmesser und
- Volumenstromablesewert am Schwebekörperdurchflußmesser

Da während des gesamten Prozesses davon ausgegangen wird, dass sich die Gase „ideal“ verhalten, kann von der Teilchenkonzentration, welche sich aus dem Verhältnis der Teilchen- bzw. Molmenge des gesuchten Moleküls \dot{n}_X und der Gesamtteilchen- bzw. Molmenge \dot{n}_{Ges} ergibt, direkt auf die Volumenkonzentration geschlossen werden. Die Konzentration eines Moleküls X in der Gasphase kann dementsprechend über folgenden Zusammenhang berechnet werden:

$$c_X = \frac{\dot{n}_X}{\dot{n}_{\text{Ges}}} * 100 \quad (3.35)$$

mit X = entsprechendem Molekül (z.B. H_2O_2 , H_2O , O_2 , ...). Bei, über eine Flüssigkeit zudosierten Molekülen X kann der Molstrom am geeignetsten über den Massestrom \dot{m}_X und die molare Masse des betreffenden Moleküls berechnet werden:

$$\dot{n}_X = \frac{\dot{m}_X}{M_X} \quad (3.36)$$

Der Molstrom an Luft \dot{n}_{Luft} lässt sich über die „ideale Gasgleichung“ mittels der Einstellparameter des Druckes p und dem tatsächlichen Volumenstrom \dot{V}_{Tat} berechnen:

$$\dot{n}_{\text{Luft}} = \frac{p * \dot{V}_{\text{Tat}}}{R * T_{\text{Um}} \quad (3.37)$$

Der tatsächliche Volumenstrom am Schwebekörperdurchflußmesser \dot{V}_{Tat} entspricht nicht dem Ablesewert \dot{V}_{Abl} und muss folgendermaßen korrigiert werden:

$$\dot{V}_{\text{Tat}} = \dot{V}_{\text{Abl}} * \sqrt{p} \quad (3.38)$$

Der Massestrom eines in einer Flüssigkeit vorkommenden Moleküls X wird über die dosierte Menge der Lösung $D_{\text{Lösung}}$, die Dichte $\rho_{\text{Lösung}}$ und die entsprechenden Konzentration des Moleküls c_X in der Lösung folgendermaßen berechnet:

$$\dot{m}_X = D_{\text{Lösung}} * \rho_{\text{Lösung}} * \frac{c_X}{100} \quad (3.39)$$

Zur Berechnung der Volumenkonzentration einer beliebigen Komponente im Gas kann in Gleichung (3.35) für den Zähler:

$$\dot{n}_X = \frac{p * \dot{V}}{R * T} * \frac{c_X}{100} + \sum_{j=1}^n \frac{c_{X,j} * D_{X,j} * \rho_{X,j}}{100 * M_X} \quad (3.40)$$

und für den Nenner:

$$\dot{n}_{\text{Ges}} = \sum_{i=1}^m \left(\frac{p * \dot{V}}{R * T} * \frac{c_i}{100} + \sum_{j=1}^n \frac{c_{i,j} * D_{i,j} * \rho_{i,j}}{100 * M_i} \right) \quad (3.41)$$

verwendet werden. Hierin ist i das gesuchte Molekül und j die jeweilig dosierte Lösung.

Für die Berechnung der Konzentration im Sterilisationsgas des Versuchstandes muss die Dichte der Wasserstoffperoxidlösung und der tatsächliche Volumenstrom berechnet werden und in die Gleichungen (3.40) und (3.41) eingesetzt werden. Die Berechnung der Dichte einer beliebigen Konzentration an H_2O_2 in der flüssigen Phase ($\rho_{\text{H}_2\text{O}_2\text{-Lösung}}$) kann mit Kenntnis der Dichte einer 100 %igen H_2O_2 -Lösung ($\rho_{\text{H}_2\text{O}_2}$) und der Dichte von Wasser ($\rho_{\text{H}_2\text{O}}$) berechnet werden. Es gilt dann:

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}_2\text{-Lösung}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}_2} + m_{\text{H}_2\text{O}}}{\frac{m_{\text{H}_2\text{O}_2}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}_2}} + \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}} \quad (3.42)$$

mit $V_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}_2}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}_2}}$ und $V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}$, worin die Massen an H_2O_2 und H_2O über die Konzentrationen in der flüssigen Phase berechnet werden können und sich folgender Zusammenhang ergibt:

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}_2\text{-Lösung}} = \frac{100\%}{\frac{c_{\text{H}_2\text{O}_2}}{1,4649 \text{ g/cm}^3} + \frac{100 - c_{\text{H}_2\text{O}_2}}{1,00 \text{ g/cm}^3}} \quad (3.43)$$

Im konkreten Fall der Berechnung der H_2O_2 -Konzentration bei einer 35 %igen H_2O_2 -Lösung und einem Luftvolumenstrom von $10 \text{ m}^3/\text{h}$ kann die H_2O_2 -Konzentration vereinfacht berechnet werden:

$$c_{\text{H}_2\text{O}_2} [\text{Vol.-%}] = \frac{D_{\text{H}_2\text{O}_2} [\mu\text{l/s}] * 11,96 * 10^{-6}}{D_{\text{H}_2\text{O}_2} [\mu\text{l/s}] * 53,9 * 10^{-6} + 0,112} \quad (3.44)$$

3.3. Aufbau zur Untersuchung der mikrobiologischen Tötungsrate

Zur Bestimmung der mikrobiologischen Tötungsrate (log-Rate) wurde die in Abbildung 3.8 gezeigte Vorrichtung entwickelt. Die Vorrichtung ist so in die Kammer des Versuchstandes integriert, dass mikrobiologische Proben unter einer Sterilisationsdüse positioniert werden können.

Auf dem dargestellten Schieber können die mikrobiologischen Proben (hier *Bacillus subtilis* Sporen) befestigt und von aussen in die Messkammer geschoben werden. Dieser

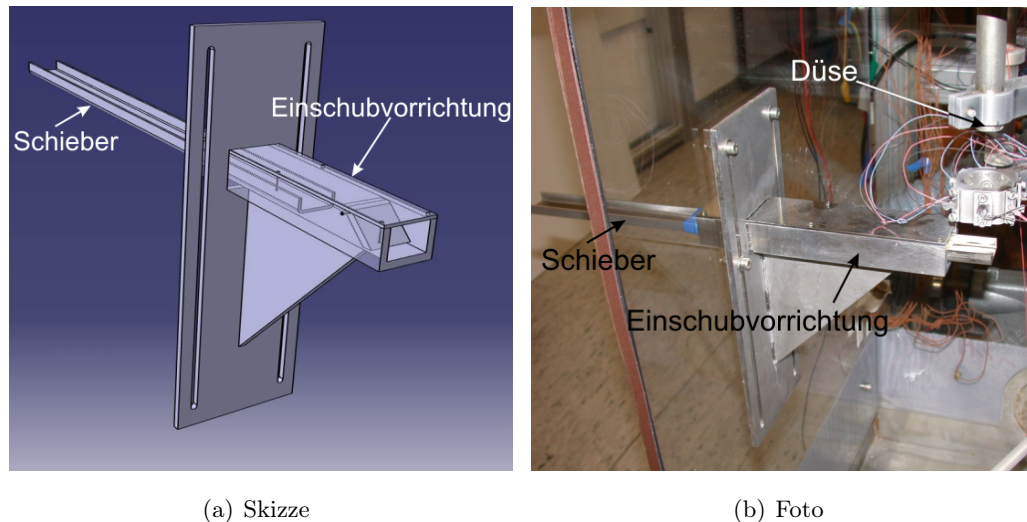


Abbildung 3.8.: Skizze (a) und Fotografie (b) des mikrobiologischen Probers.

Vorgang geschieht mittels eines Pneumatikzylinders, der über die Pneumatikbank des Versuchsstandes angesteuert wird. Somit lassen sich Schaltvorgänge im Millisekundenbereich steuern. Innerhalb der Schiebevorrichtung ist eine Klappe integriert, welche automatisch durch den Schieber geöffnet wird und ansonsten den Austritt von H_2O_2 aus der Messkammer verhindert. Dies ist insbesondere notwendig, damit die Proben vor dem Einführen in die Messkammer nicht schon mit H_2O_2 -Dampf in Kontakt kommen und somit die Messergebnisse verfälscht würden.

Die Tötungsrate der Sporen wird anschliessend mittels der „Count Reduction“-Methode durchgeführt. Hierzu wird eine Suspension *Bacillus subtilis* Sporen ($8 \cdot 10^6$) auf Aluminiumstreifen aufgebracht und auf trocknen lassen. Diese Streifen wurden für 800 ms dem Gas ausgesetzt und anschliessend in mit Katalase versehene Ringerlösung gegeben. Der Zusatz von Katalase soll eine evtl. Reaktion von kondensiertem H_2O_2 auf dem Teststreifen vorbeugen. Die Katalaselösung mit den Teststreifen wurde anschliessend in ein Ultraschallbad gegeben um die Sporen vollständig von den Teststreifen zu lösen. Anschliessend werden mit Ringerlösung verschiedene Verdünnungen angesetzt. Von jeder Verdünnung wird jeweils eine definierte Menge in eine Petrischale ausgestrichen und mit Agarlösung bedeckt. Danach werden die Proben für 24h bebrütet. Aus den überlebenden Sporen haben sich bis dahin Kolonien gebildet, welche unter dem Mikroskop ausgezählt werden können. Die Durchführung der Untersuchungen wurde unter Anleitung und Hilfestellung durch das mikrobiologische Labor der SIG Combibloc GmbH realisiert.

3.4. Aufbau zur Untersuchung der Gassensoren

Zur Untersuchung der handelsüblichen Gassensoren wurde ein Halter entwickelt, der sicherstellt, dass alle Sensoren auf gleicher Höhe und sich im gleichen Abstand zur Auslassdüse befinden. Eine Zeichnung und eine Fotografie sind in Abbildung 3.9 dargestellt. Der Halter besteht aus einer Befestigung, mit der er an der Auslassdüse befestigt werden kann und einer Sensoraufnahme für die verschiedenen Gassensoren.

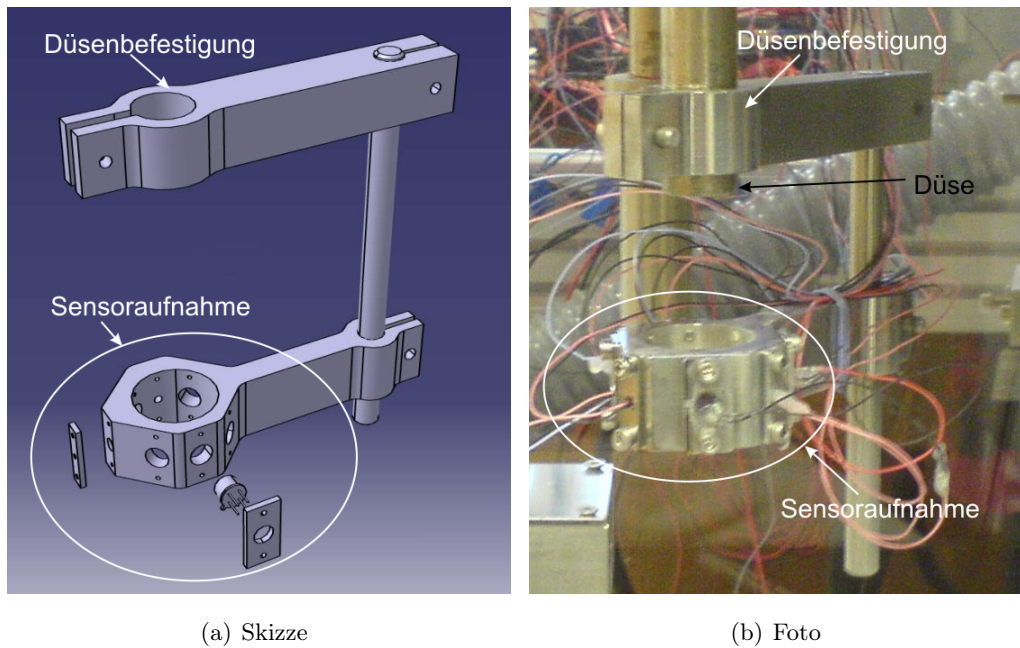


Abbildung 3.9.: Skizze (a) und Fotografie (b) des Sensorhalters.

In dem Halter können verschiedene Typen von Gassensoren und Temperatursensoren angebracht werden. Die Sensoraufnahme ist in der Höhe verstellbar, um die optimale Positionierbarkeit der Sensoren im Gasstrom zu gewährleisten.

Verschiedene Gassensoren wurden auf ihr Verhalten im Gasstrom in dieser Vorrichtung untersucht. Als Sensoren wurden Temperatursensoren, Halbleitergassensoren und Festkörperelektrolytsensoren untersucht. Als Halbleitergassensoren wurden vier Varianten ausgewählt. In Tabelle 3.1 sind die einzelnen Gassensoren und deren wichtigsten Eigenschaften aufgelistet. Hierin ist das Nachweisprinzip sowie das jeweilige Zielgas enthalten. Ferner ist bei beheizten Sensoren, welche nicht über eine Temperaturregelung verfügen, eine Abhängigkeit von der Gastemperatur zu erwarten.

Tabelle 3.1.: Verwendete Gassensoren im Sterilisationsgas und deren wichtigsten Eigenschaften.

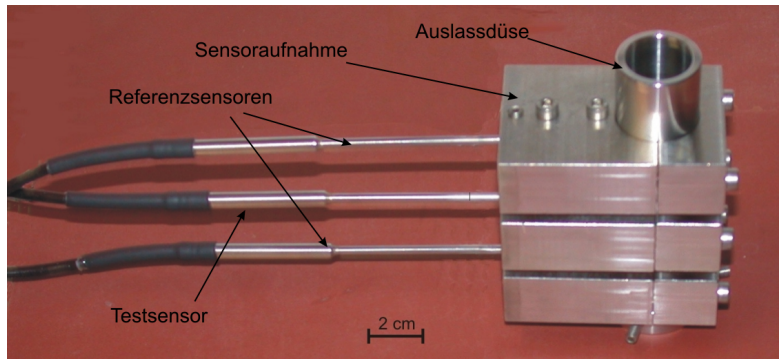
Sensor	Prinzip	Zielgas	Hinweise Heizung
TGS 816	Halbleiter	C_xH_y	ungeregelt
TGS 833	Halbleiter	Alkohol, org. Lösemittel	ungeregelt
GG5 5333	Halbleiter	NO_2 , O_3	geregelt
GG5 6333	Halbleiter	H_2	geregelt
SO-50	Festkörperionen	O_2	geregelt

3.5. Aufbau zur Untersuchung der verschiedenen Materialien

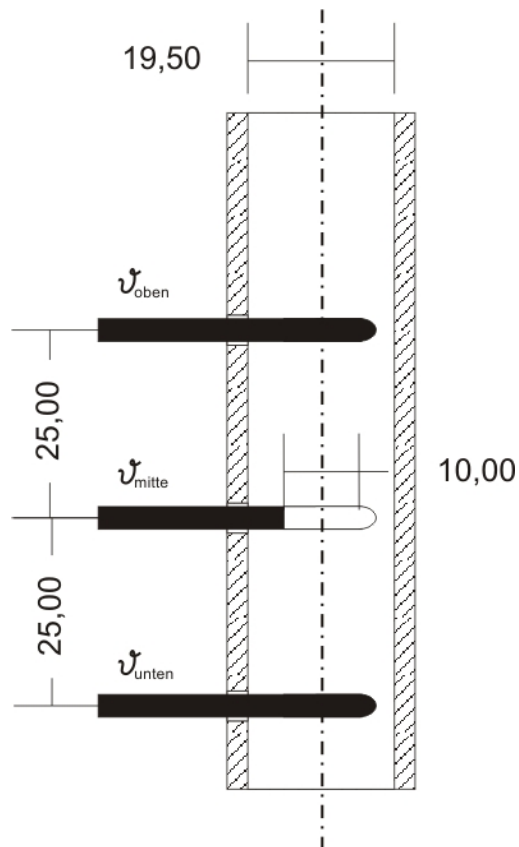
Zur Untersuchung der verschiedenen Materialien hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften wurde ein „3-Sensoraufbau“ gewählt [137–139]. Dieser Aufbau beinhaltet drei Temperatursensoren (GTF 1002, Fa. Greisinger electronic GmbH), welche konzentrisch und in axialer Richtung in gleichem Abstand zueinander angeordnet sind. In Abbildung 3.10 ist der „3-Sensoraufbau“ mit den drei stahlummantelten Pt100-Temperatursensoren (ϑ_{oben} , ϑ_{mitte} und ϑ_{unten}) dargestellt. Der komplette Aufbau kann an den Auslassdüsen des Versuchsstandes angebracht werden.

Während die beiden Referenzsensoren (ϑ_{oben} und ϑ_{unten}) komplett mit Teflon beschichtet sind, ist der mittlere Sensor im vorderen Bereich auf einer Länge von 10 mm nicht beschichtet. Auf diesem Bereich lassen sich die zu untersuchenden Materialien aufbringen bzw. abscheiden und auf deren katalytischen Aktivität hin untersuchen.

Der „3-Sensoraufbau“ wurde gewählt, da sich die Temperaturen am mittleren Sensor mit dieser Anordnung besonders gut bestimmen lassen. Während bei einer „2-Sensoranordnung“ mit einem Referenzsensor die Temperaturleitfähigkeit, Wärmekapazität und der Massestrom des Gases konstant sein muss, um verlässliche Aussagen treffen zu können, können mit einer „3-Sensoranordnung“ Temperaturveränderungen durch diese Effekte gut erfasst werden. Veränderungen des Gases wirken sich, proportional zum Abstand, auf alle drei Sensoren aus. Aus der Kenntnis der oberen und unteren Temperatur (ϑ_{oben} und ϑ_{unten}), kann jederzeit die Temperatur am mittleren Sensor (ϑ_{mitte}) berechnet werden. Dies ist insbesondere dann wichtig, wenn eine Temperatur am mittleren Sensor berechnet werden muss, wie sie an diesem Sensor vorliegen würde, wenn kein exothermer Zerfall des H_2O_2 vorliegen würde.



(a) Foto



(b) Skizze

Abbildung 3.10.: Foto des 3-Sensoraufbaus (a) und eine Skizze (b) mit Bemaßung (alle Angaben in mm).

Zur Bestimmung des auf den katalytischen Zerfall zurückzuführenden Messeffekts am mittleren Temperatursensor ($\vartheta_{\text{mitte, H}_2\text{O}_2}$), muss mittels des oberen (ϑ_{oben}) und des unteren (ϑ_{unten}) Referenzsensors die Temperatur am mittleren Sensor bestimmt werden,

die an diesem vorliegen würde, wenn kein exothermer Zerfall stattfinden würde. Aus der Differenz dieser theoretisch berechneten ($\vartheta_{\text{berechnet}}$) und der tatsächlich am Sensor anliegenden Temperatur (ϑ_{mitte}), kann auf den durch die exotherme Reaktion verursachten Messeffekt zurückgeschlossen werden. Die beiden Referenzsensoren sind äquidistant zum mittleren Sensor in bzw. unter einer Auslassdüse angeordnet. Der Abstand aller drei Sensoren ist so gering, dass alle Temperatureffekte linear angenommen werden können; dies soll heißen, dass temperaturabhängige, materialspezifische Größen wie die Wärmeleitfähigkeit und -kapazität als konstant angenommen werden können. Mit dieser Annahme kann, im eingeschwungen Zustand (GG) und ohne H_2O_2 -Dosierung, somit ein Faktor (x) ermittelt werden, der die Temperaturlage des mittleren Sensors bezogen auf den oberen und den unteren Sensor wiedergibt:

$$x = \frac{\vartheta_{\text{oben}}^{\text{GG}} - \vartheta_{\text{mitte}}^{\text{GG}}}{\vartheta_{\text{oben}}^{\text{GG}} - \vartheta_{\text{unten}}^{\text{GG}}} \quad (3.45)$$

In Abbildung 3.11 sind die drei Temperaturkurven einer realen Messung der drei Temperatursensoren im „3-Sensoraufbau“ und der daraus resultierende Faktor x (siehe Abbildung 3.11(b)) dargestellt. Nach Einschalten der Heizung ist der Temperaturanstieg bis zum Einstellen des Gleichgewichtszustandes zu erkennen, bei welchem der Faktor x berechnet wird.

Mittels diesen Faktors kann dann zu jedem Zeitpunkt aus den Temperaturen der beiden Referenzsensoren die Temperatur des mittleren Sensors ohne exothermen Zerfall ($\vartheta_{\text{berechnet}}$) berechnet werden:

$$\vartheta_{\text{berechnet}} = \vartheta_{\text{oben}} - (\vartheta_{\text{oben}} - \vartheta_{\text{unten}}) * x \quad (3.46)$$

Die berechnete und gemessene Temperatur einer Beispielmessung ist in Abbildung 3.12 zusammen mit den gewählten H_2O_2 - und H_2O -Dosierungen dargestellt. Jeweils bei der Dosierung von H_2O_2 ist die leicht erhöhte Messtemperatur gegenüber der berechneten Temperatur zu erkennen. In allen anderen Fällen, also bei *keiner* Dosierung von H_2O_2 , liegen die Temperaturverläufe übereinander.

Die durch den exothermen Zerfall verursachte Temperaturerhöhung am mittleren Sensor ($\vartheta_{\text{mitte, H}_2\text{O}_2}$) lässt sich dann durch folgende Gleichung berechnen:

$$\vartheta_{\text{mitte, H}_2\text{O}_2} = \vartheta_{\text{mitte}} - \vartheta_{\text{berechnet}} \quad (3.47)$$

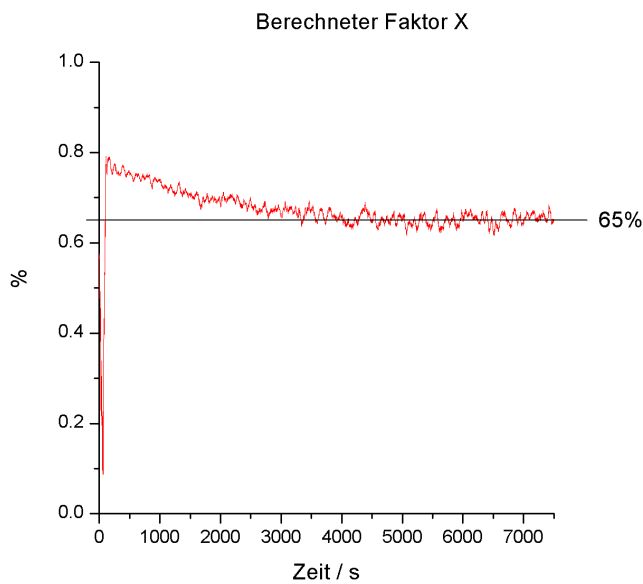
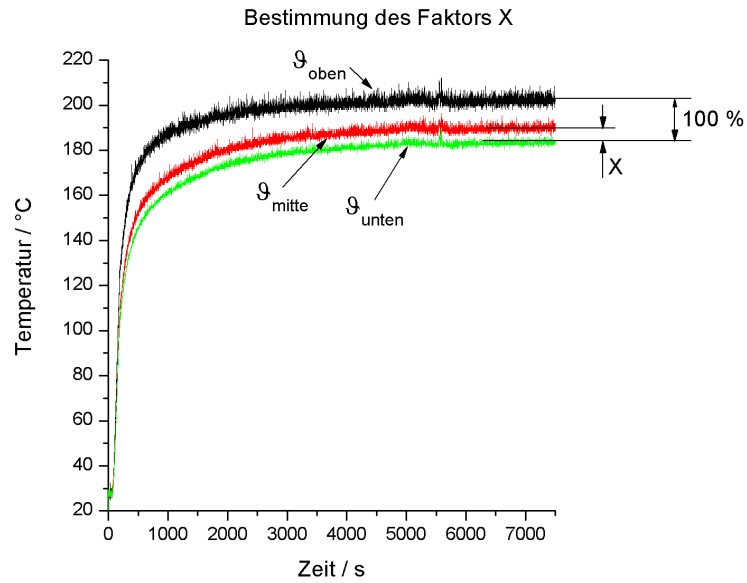


Abbildung 3.11.: Bestimmung des Faktors x aus den Ursprungsdaten (a) einer Messung im Gleichgewichtszustand (b).

Mittels der vorgenannten Gleichungen kann somit zu jedem Zeitpunkt die auf den exothermen Zerfall zurückzuführende Temperatur am mittleren Sensor berechnet werden,

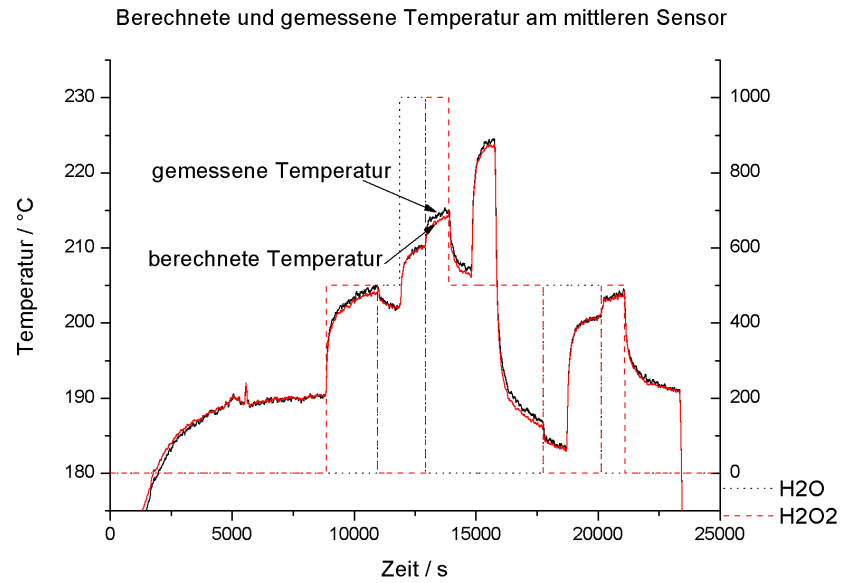


Abbildung 3.12.: Berechnete und gemessene Temperatur am mittleren Sensor.

ohne die Einflüsse der Wasserkonzentration, der variierenden Wärmeleitfähigkeit und der Wärmekapazität des Gases berücksichtigen zu müssen. In Abbildung 3.13 ist der über Gleichung 3.47 berechnete Messeffekt ($\vartheta_{\text{mitte, H}_2\text{O}_2}$) der vorher gezeigten Beispielmessung dargestellt.

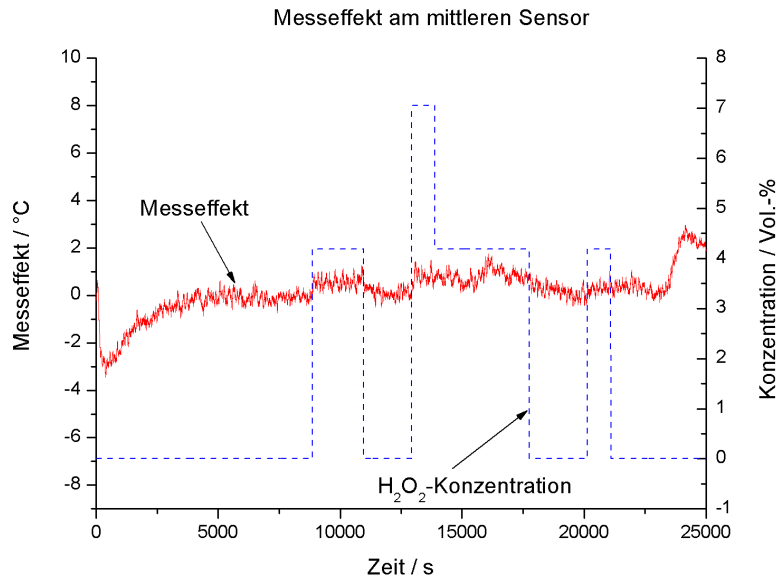


Abbildung 3.13.: Über die Temperaturen der beiden Referenzsensoren und des mittleren Sensors berechneter Messeffekt am mittleren Sensor.

3.6. Herstellung der verschiedenen Passivierungsmaterialien

Im Rahmen von Voruntersuchungen konnte festgestellt werden, dass Edelstahl eine unerwünschte katalytische Aktivität aufweist. Da die Regelung des Versuchsstandes über einen stahlummantelten Temperatursensor erfolgte, musste ein geeignetes Passivierungsmaterial für dessen Beschichtung gefunden werden, so dass eine geeignete Regelung des Verdampfungsprozesses gewährleistet ist. Auch zur Untersuchung der anderen Passivierungsmaterialien und Katalysatoren ist es von grosser Bedeutung, ein verlässliches Passivierungsmaterial zu finden, um die Referenztemperatur, welche nur die physikalischen Gaseinflüsse abbilden soll, bestimmen zu können. Als Passivierungsmaterialien werden Teflon[®] und Nickel untersucht.

3.6.1. PFA

PFA (Teflon[®]) wurde von Tetrachim, Frankreich, als autorisiertem Händler für DuPont[™] bezogen. Das System zur Aufbringung von PFA besteht aus einer Grundierung (Primer) und dem Teflon[®] (Topcoat), welches auf die Abscheidung auf Metallen abgestimmt sein muss. In dieser Arbeit wurde der Primer 420-703 und der Topcoat 857-110 verwendet.

Zunächst wird der Primer mittels Dipcoating oder Sprühen auf den zu beschichtenden Oberflächen abgeschieden und für ca. 10 min bei 160 °C im Ofen getrocknet. Auf die Grundierung wird dann der flüssige Topcoat mittels Dipcoating oder Aufpipettierung aufgebracht. Es ist zu beachten, dass der Topcoat keinen mechanischen Belastungen ausgesetzt werden darf, da ansonsten eine frühzeitige Vernetzung einsetzen kann. Das Aufsprühen mittels druckbeaufschlagter Sprühsysteme ist daher zu vermeiden. Bei anderen Verfahren kann pulverförmiges Topcoat auch unter elektrischen Feldern aufgebracht werden, um homogene und dünne Schichten zu realisieren. Das Topcoat kann in mehreren Schichten abgeschieden werden. Jede Schicht wird im Ofen für 20 min gebacken. Die maximale Temperatur darf 380 °C nicht übersteigen und muss mindestens 330 °C betragen. Die Temperatur muss von Schicht zu Schicht verringert werden.

Die maximale Einsatztemperatur wird vom Hersteller zu 260 °C angegeben. In dieser Arbeit wurde jedoch experimentell bestätigt, dass auch Temperaturen von ca. 330 °C für ca. 40 min keine Veränderungen an dem Material hervorrufen. Auch die mehrfache Verwendung bei diesen Temperaturen verändert nicht die passiven Eigenschaften des PFA.

3.6.2. Nickel: galvanisch

Als weiteres passives Material wurde Nickel zur galvanischen Abscheidung auf elektrisch leitenden Materialien untersucht. Die Abscheidung erfolgte in einer 3-Elektrodenanordnung mit einer Platin-Gegenelektrode, einer Ag/AgCl-Referenzelektrode (3 M KCl) und der Arbeitselektrode als dem zu beschichtenden Material. Die Referenzelektrode wurde über eine Salzbrücke (Teflon®-Rohr mit gesättigter Salzlösung KCl) mit dem Galvanikbad verbunden. Die Zusammensetzung des Galvanikbades ist in Tabelle 3.2 aufgelistet [140].

Tabelle 3.2.: Galvanikbad zur Nickelabscheidung.

Komponente	Konzentration / M	Menge / g
NiSO ₄ * 6 H ₂ O	1,0	13,14
NiCl ₂ * 6 H ₂ O	0,2	2,38
H ₃ BO ₃	0,5	1,55
DI-Wasser	–	50

Die Abscheidung der Ni²⁺-Ionen erfolgte bei einem Potential von –1300 mV. Zur Be-

rechnung der Schichtdicke wird angenommen, dass die Abscheidung homogen ist und die Dichte eines idealen Kristalls vorausgesetzt werden kann.

Als Formel für die abgeschiedene Schichtdicke (d) gilt:

$$d = \frac{M * Q}{z * A * \rho * F} \quad (3.48)$$

mit M - molare Masse des Materials, Q - übertragene Ladung (Strom * Zeit), z - Ladung der abgeschiedenen Ionen, A - Fläche, ρ - Dichte des Materials und F -Faradaykonstante.

Zur Berechnung der abgeschiedenen Schichtdicke über Gleichung (3.48) wird eine molare Masse des Nickels von 58,69 g/mol und eine Dichte von 8,91 g/cm³ gewählt.

3.7. Herstellung der verschiedenen Katalysatoren

Als Katalysatoren wurden solche Materialien ausgewählt, welche mit „Standardprozessen“ auf den Temperaturfühleren abgeschieden werden können. Als „Standardprozesse“ werden galvanisches Abscheiden, chemisches Aufbringen oder Verfahren wie z.B. Kleben berücksichtigt.

3.7.1. Kupfer: galvanisch

Kupfer wurde galvanisch auf den Temperaturfühleren aufgebracht. Hierfür wurde ebenfalls der 3-Elektrodenaufbau mit einer Platin-Gegenelektrode und einer über eine Salzbrücke (Teflonschlauch mit 3 M KCl-Lösung) mit dem Galvanikbad verbundenen Ag/AgCl-Referenzelektrode (3 M KCl) benutzt. Als Arbeitselektrode dient das zu beschichtende Material. Die Zusammensetzung des Galvanikbades zur Abscheidung von Kupfer ist in Tabelle 3.3 aufgelistet [140].

Tabelle 3.3.: Zusammensetzung des Galvanikbades zur Kupferabscheidung.

Komponente	Konzentration / M	Menge / g
CuSO ₄ * 5 H ₂ O	1,0	12,48
H ₂ SO ₄	0,75	4,90 (2,665 ml)
DI-Wasser	–	50

Die Abscheidung der Cu^{2+} -Ionen erfolgte bei einem Potential von -100 mV . Zur Berechnung der Schichtdicke über Gleichung (3.48) wird eine Dichte der Schicht von reinem Kupfer von $8,92\text{ g/cm}^3$ und eine molare Masse von $63,55\text{ g/mol}$ gewählt.

3.7.2. Kupfer-Nickel: galvanisch

Es wurde versucht, eine Kupfer-Nickel-Legierung abzuscheiden, da dies für die Realisierung von Thermoelementen und als Katalysator verwendet werden kann. Die elektrolytische Abscheidung wurde im 3-Elektrodenaufbau mit einer Platin-Gegenelektrode und einer über eine KCl-Salzbrücke verbundenen Ag/AgCl-Referenzelektrode (3 M KCl) durchgeführt. Als Arbeitselektrode diente das zu beschichtende Material. Die Badzusammensetzung ist in Tabelle 3.4 aufgelistet [141].

Tabelle 3.4.: Zusammensetzung des Galvanikbades zur Abscheidung von Kupfer-Nickel.

Komponente	Konzentration / M	Menge / g
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{ H}_2\text{O}$	0,02	0,526
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{ H}_2\text{O}$	0,002	0,050
Zitronensäure	0,2	4,20
DI-Wasser	–	100

Die Abscheidung wurde bei einem Potential von -1300 mV durchgeführt. Zur Realisierung dieser Legierung wurde das niedrigere Potential zur Abscheidung von Nickel ausgewählt, so dass die Abscheidung dieses Metalls gesichert ist. Da nun das Abscheidopotential von Kupfer um den Faktor von ≈ 10 überschritten ist, wird die Konzentration an Kupferionen in der Lösung um den Faktor 10 geringer gewählt. Somit ist die Abscheidewahrscheinlichkeit von Kupfer und Nickel ungefähr im Verhältnis 1:1. Zur Berechnung der Schichtdicke wurde hälftig die Dichte und die molare Masse von Kupfer und Nickel verwendet. Die Dichte beträgt somit $8,915\text{ g/cm}^3$ und die molare Masse $61,11\text{ g/mol}$.

3.7.3. Manganoxid: galvanisch mit oder ohne Wärmebehandlung

Zur Herstellung von Manganoxid wurde zunächst Manganoxid galvanisch abgeschieden. Hierzu wurde ebenfalls die oben erwähnte 3-Elektrodenanordnung gewählt. Die Badzusammensetzung ist in Tabelle 3.5 aufgelistet (siehe hierzu [142]).

Tabelle 3.5.: Zusammensetzung des Galvanikbades zur Abscheidung von Manganoxid.

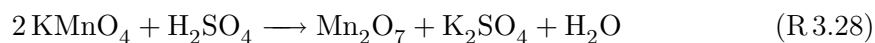
Komponente	Konzentration / M	Menge / g
MnSO ₄ * H ₂ O	0,3	2,55
H ₂ SO ₄	1,0	5,0
DI-Wasser	–	50

Die Abscheidung erfolgte bei einem Potential von 1800 mV. Die Mn²⁺-Ionen in der wässrigen Lösung werden an der Elektrode zu MnOOH bzw. Mn(OH)₄ oxidiert welches anschliessend zu γ -MnO₂ disproportioniert. Die Dichte von γ -MnO₂ wird mit 4,6 g/cm³ bis 5,1 g/cm³ angegeben. Die Molmasse von Pyrolusit beträgt 86,9 g/mol.

Als weiterer Schritt zur Veränderung der Zusammensetzung und der Struktur von Pyrolusit, kann eine Wärmebehandlung im Ofen erfolgen. Hierbei wird der Pyrolusit zu Mn₂O₃ (Braunit) reduziert. Dieser Vorgang erfolgt bei einer Temperatur von 450 °C für ca. 1 h. EDX-Untersuchungen ergaben tatsächlich eine prozentuale Verteilung von Mangan und Sauerstoff, welche auf eine Zusammensetzung im Verhältnis von 1:1 (Pyrolusit : Braunit) hinweist.

3.7.4. Manganoxid: chemisch

Die chemische Herstellung von Manganoxid erfolgte über mehrere Zwischenschritte und wurde direkt auf den Temperaturfühlern appliziert. Zunächst wurde die Zwischenphase Mn₂O₇ hergestellt. Hierzu wird auf 1,2 g KMnO₄ insgesamt 800 µl H₂SO₄ (96 %ig) gegeben und leicht mit einem Stahl- oder Plastikspatel gerührt. Vorsicht, hierbei dürfen keine organischen Materialien verwendet werden, da das entstehende Mn₂O₇ im Kontakt mit diesen explodieren kann! Das Mn₂O₇ setzt sich als grünes Öl auf der Schlacke (bestehend aus überschüssigem KMnO₄ und K₂SO₄) gemäss der Reaktion:



ab. Das Öl wird mit einer Pipette abgeschöpft und im Verhältnis 1:5 mit DI-Wasser verdünnt. Es entsteht Mangansäure (HMnO₄) nach folgender Reaktion:



Anschliessend wird die Säure auf die ca. 200 °C heisse Sensoroberfläche aufgebracht und bei ca. 450 °C für mehrere Stunden durchoxidiert, so dass fest gebundenes MnO_2 und Mn_2O_3 auf der Oberfläche entsteht [137].

3.7.5. Manganoxid: chemisch in Teflon

Bei dieser Variante wurde zunächst Manganoxid, wie in Kapitel 3.7.4 beschrieben, auf einem Edelstahlträger hergestellt. Dieses wurde mit einem Edelmesser abgeschabt und anschliessend gemörst, so dass eine Partikelgrösse von 100 μm erzielt wurde. Diese Partikel wurden anschliessend in Teflon gebunden und auf den Temperaturfühler aufgebracht. Hierzu wurde auf den Temperaturfühler ein Tropfen Teflon[®] abgeschieden, auf den dann das Manganoxidpulver aufgestreut wurde. Die Partikel sinken dabei teilweise in die Teflon[®]-Schicht ein. Bei der anschliessenden Vernetzung der Schicht im Ofen bei Temperaturen zwischen 330 °C und 360 °C werden die Partikel fest in die Matrix gebunden. Die aktive Oberfläche ist damit im Vergleich zu einer homogenen Fläche um den Faktor 1,5 bis ca. 2 erhöht.

3.8. Verschiedene Aufbauten zur Realisierung eines H_2O_2 -Sensors

Es wurden verschiedene Aufbauten bzw. Anordnungen auf deren Eignung für den H_2O_2 -Sensor untersucht. Die verschiedenen Aufbauten und Ausführungsformen sollen als Aufnahme mindestens zweier temperaturempfindlicher Bauelemente dienen und diese vor dem „direkten“ Einfluss des Gasstroms schützen. Es wurden zwei Konzepte untersucht: ein „Fühleraufbau“ und ein Aufbau in einem „TO-Gehäuse“. Für jedes Konzept wurden verschiedene Ausführungsformen realisiert.

3.8.1. Fühleraufbau

Der Fühleraufbau besteht aus einem Edelstahlröhrchen, in welchem zwei Thermoelemente angebracht sind (siehe Abbildung 3.14). Das Edelstahlröhrchen ist an einer Stelle geöffnet, so dass die darin befindlichen Thermoelemente A und B mit dem umgebenden Gas in Kontakt stehen aber durch den Edelmantel geschützt sind. Der Edelmantel sowie eines der Thermoelemente sind mit Teflon beschichtet, um möglichst passive Eigen-

schaften hinsichtlich des Zerfalls von H_2O_2 aufzuweisen. Die Thermoelementdrähte (Typ T) sind von der Fa. Conatex und haben einen Durchmesser von 0,75 mm.

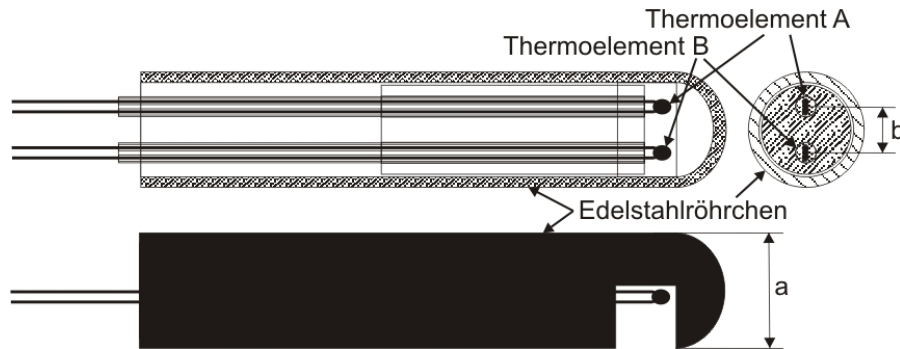
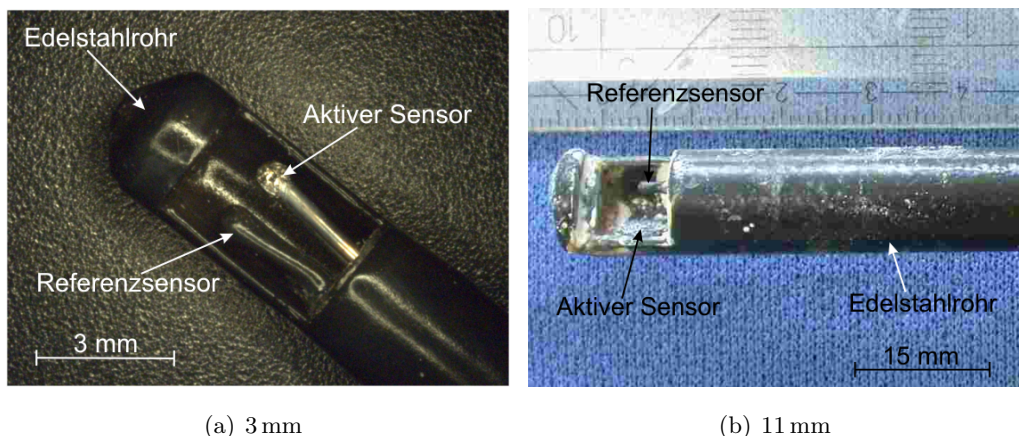


Abbildung 3.14.: Skizze des Fühleraufbaus.

Die zwei verschiedenen Ausführungsformen unterscheiden sich im Durchmesser des Röhrchens (a) und dadurch bedingt, im Abstand der beiden Thermoelemente (b). Die beiden Ausführungsformen sind nach den Maßen a der Röhrchendurchmesser 3 mm und 11 mm benannt. Die Abstände der Thermoelemente ergeben sich darin zu 1 mm und 3 mm. Die Röhrchen werden so im Gasstrom angebracht, dass die Öffnung nach unten zeigt und die beiden Thermoelemente horizontal und axial mittig in der Düse angeordnet sind. Bei dieser Anordnung kann der resultierende Messeffekt direkt durch Differenzbildung der Messsignale des passivierten und des offenen Thermoelements berechnet werden. Als Passivierungsmaterial wurde Teflon gewählt und als katalytisch aktive Materialien wurden direkt die Thermoelemente gewählt, ohne weitere Beschichtung. Photographien der beiden Ausführungsformen sind in Abbildung 3.15 dargestellt.



(a) 3 mm

(b) 11 mm

Abbildung 3.15.: Verschiedene Ausführungsformen des Fühleraufbaus mit 3 mm- (a) und 11 mm-Durchmesser (b).

3.8.2. Aufbau im TO-Gehäuse

Der Aufbau im TO-Gehäuse beinhaltet einen Sockel, eine Kappe und die beiden temperaturempfindlichen und beschichteten Sensorelemente. In Abbildung 3.16 ist der Messingsockel und die vernickelte Edelstahlkappe dargestellt. Innerhalb des Gehäuses können die temperaturempfindlichen Bauteile angebracht und elektrisch kontaktiert werden und in das Fenster der Kappe können verschiedene Fenstermaterialien (hier Edelstahlgitter) befestigt werden, um das Sensorinnere vor der direkten Beeinflussung des vorbeiströmenden Gases zu schützen.

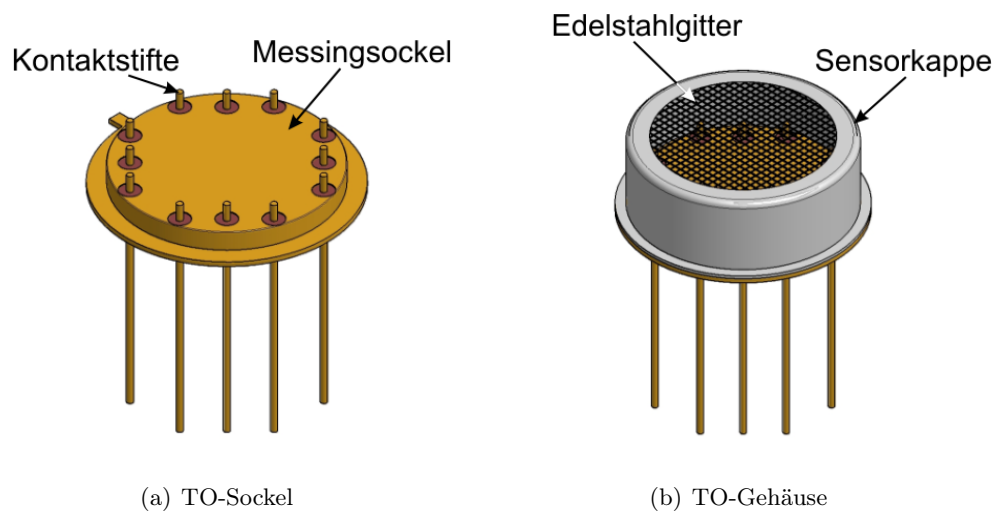


Abbildung 3.16.: Skizze eines TO-Sockels (a) und eines fertiggestellten TO-Gehäuses (b).

In Abbildung 3.17 ist eine Fotografie eines fertig hergestellten Sensors gezeigt. Im Sensorinneren wurde der Sockel mit Teflon beschichtet. Auf Grund der Verwendung einer Nickelkappe und der Teflonbeschichtung ist das Gehäuseinnere passiv hinsichtlich der katalytischen Aktivität. Über die Beine des Sockels können die Temperatursensoren elektrisch kontaktiert werden.

In dem TO-Gehäuse wurden vier verschiedene Ausführungsformen untersucht, wobei bei allen die beiden Temperaturfühler mit Teflon beschichtet und auf einen der beiden, zusätzlich chemisch hergestelltes und gemörsertes Manganoxidpulver (als Katalysator) aufgebracht wurde. Die Bezeichnung der nachfolgend aufgeführten Sensoren richtet sich nach dem verwendeten Temperaturtransducer (Thermoelement Typ T: ThermoT, Pt100 in Chipausführung: Pt100Chip) und der Drahtdicke in μm bei den Thermoelementen. Zu-

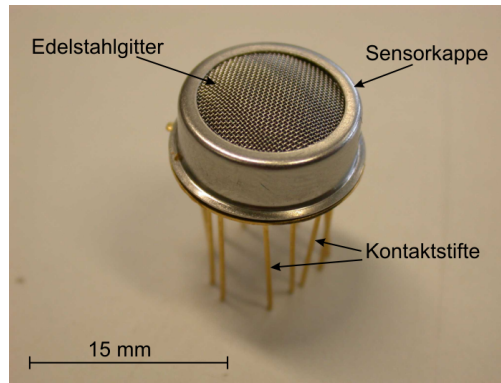


Abbildung 3.17.: Fotografie des Aufbaus im TO-Gehäuse.

sätzlich ist noch die Angabe enthalten, ob das Thermoelement galvanisch hergestellt wurde (gal) und das der Sensor in Differenzschaltung verschaltet ist (Diff).

3.8.2.1. Sensor ThermoT500

Bei diesem Sensor wurden zwei Thermodrhte aus einem handelsüblichen Thermoelement verwendet, welche auf die Kontaktstifte und untereinander verlötet wurden. Die Thermodrhte wurden von der Firma Conatex bezogen und entsprechen der DIN EN 60584-1, welche die Thermospannungen bei verschiedenen Temperaturen für jede Thermoelementklasse definiert. Somit ist auch die Qualität bzw. Reinheit der Thermodrhte definiert, welche für Typ T Thermoelemente technisch reines Kupfer und eine Kupfer-Nickel-Legierung mit 40 % bis 60 % Kupfer vorsieht. In Abbildung 3.18(a) ist eine Skizze des Aufbaus auf einem TO-Sockel dargestellt. Die verwendeten Thermodrhte haben einen Durchmesser von 500 μm . Nach dem Auflöten der Drhte (Lot: Fa. Stannol, HS10, bezogen über RS Components (Best.-Nr.: 517-952)) auf den Kontaktstiften wurde der gesamte Aufbau mit Teflon beschichtet (siehe Abbildung 3.18(b)). Hierzu wurde zunächst die Grundierung (Fa. Du PontTM Primer Black 420-703) mittels Dip-Coating auf den Thermoelementen und dem TO-Sockel aufgebracht und anschliessend im Ofen bei 160 $^{\circ}\text{C}$ für 10 min getrocknet. Daraufhin wurde Teflon[®] (Fa. Du PontTM Topcoat Clear 857-110 mit 20 Tropfen DI-Wasser verdünnt) auf dem Sockel und den Thermoelementen abgeschieden. Dies wurde ebenfalls mittels Dip-Coating bzw. durch Auftropfen realisiert. Die Vernetzung der Schicht wurde bei 345 $^{\circ}\text{C}$ für 20 min realisiert. Anschliessend wurde auf die Spitze eines Thermoelements ein einzelner Tropfen Teflon[®] aufgetropft, auf welchen dann zuvor hergestelltes Manganoxidpulver aufgestreut wurde. Diese Schicht wurde bei 330 $^{\circ}\text{C}$ für 20 min vernetzt.

Die gemessene Thermospannung eines jeden Thermoelements bezieht sich immer auf die Vergleichsstellentemperatur (Lötstelle des Thermodrahtes zu Kontaktstift), welche für alle gleich ist, da die Thermoelemente thermisch über das Ghuse verbunden sind. Somit sind die gemessenen Temperaturen der beiden Thermoelemente direkt miteinander vergleichbar. Aus der Temperaturdifferenz des aktiven und des passiven Sensors lässt sich direkt auf die H_2O_2 -Konzentration im Messgas schliessen.

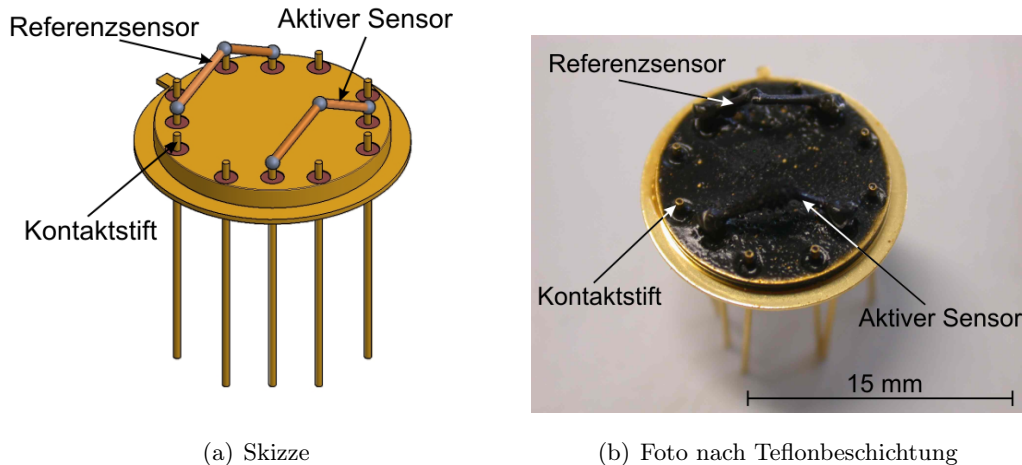


Abbildung 3.18.: Aufbau im TO-Gehäuse mit 500 µm dicken Thermodrähten.

3.8.2.2. Sensor ThermoT50gal

Zur Herstellung dieses Sensors wurde ein Draht aus Konstantan[®] (Fa. Goodfellow GmbH, Best.-Nr.: 830-327-03) (Cu55/Ni45) verwendet, welcher teilweise mit Kupfer beschichtet wurde. Der Draht hat einen Durchmesser von 50 µm und eine Länge von 22 mm. Auf der Hälfte des Drahtes wurde galvanisch Kupfer abgeschieden. Hierzu wurde ein Galvanikbad mit 1 M $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ und 0,75 M H_2SO_4 (96 %ig) hergestellt und die Beschichtung des Drahtes mit einem Potential von -100 mV vs. Ag/AgCl-Elektrode (1 M KCl) für 5 min durchgeführt. Als Gegenelektrode wurde ein Platindraht gewählt. Nach Gleichung (3.48) beträgt die abgeschiedene Schichtdicke 10 µm. Eine Skizze des Aufbaus ist in Abbildung 3.19(a) und eine Photographie in Abbildung 3.19(b) gezeigt. Durch die Wahl der Materialien bzw. der Abscheidearten wurde auf diese Weise eine Thermoelement Typ T realisiert, welches der DIN EN 60584-1 entspricht. Die Thermospannungen bei verschiedenen Temperaturen sind somit über die DIN bekannt. Der gemessene Wert der Thermospannung entspricht immer demjenigen, welcher aus der Temperaturdifferenz der Verbindungsstelle zu den Kontaktstiften und der Messstelle des Thermoelements resultiert. Die Temperatur der Kontaktstifte ist für alle gleich, da sie über den Sockel thermisch miteinander verbunden sind. Die gemessene Thermospannung an den beiden Thermoelementen im Gehäuse bezieht sich folglich auf ein und die selbe Vergleichsstellentemperatur und ist somit direkt miteinander vergleichbar.

Die weitere Herstellung der Passivierung und der katalytisch aktiven Stellen wurde analog zum oben beschriebenen Verfahren durchgeführt. Zunächst wurde die Grundierung (Fa.

Du Pont™ Primer Black 420-703) mittels Dip-Coating auf den Thermoelementen und dem TO-Sockel aufgebracht und anschliessend im Ofen bei 160 °C für 10 min getrocknet. Daraufhin wurde Teflon® (Fa. Du Pont™ Topcoat Clear 857-110 mit 20 Tropfen DI-Wasser verdünnt) auf dem Sockel und den Thermoelementen abgeschieden. Dies wurde ebenfalls mittels Dip-Coating bzw. durch Auftropfen realisiert. Die Vernetzung der Schicht wurde bei 345 °C für 20 min realisiert. Anschliessend wurde auf die Spitze eines Thermoelements ein einzelner Tropfen Teflon® aufgetropft, auf welchem dann zuvor hergestelltes Manganoxidpulver (s. Kapitel 3.7.4) aufgestreut wurde. Diese Schicht wurde bei 330 °C für 20 min vernetzt. In Abbildung 3.19(b) ist eine Photographie des fertig prozessierten Sensors mit Passivierungsschicht und Katalysator gezeigt.

Durch Differenzbildung der beiden berechneten Temperaturen der Thermoelemente kann direkt auf die durch den exothermen Zerfall am aktiven Sensor erzeugte Temperaturerhöhung geschlossen werden.

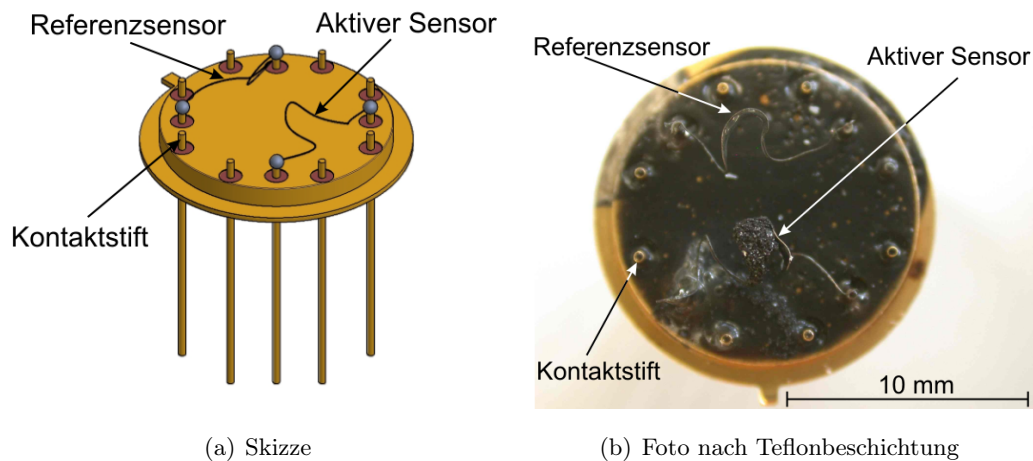


Abbildung 3.19.: Aufbau im TO-Gehäuse mit 50 µm dünnen Thermodrähten.

3.8.2.3. Sensor ThermoT50galDiff

Dieser Sensor entspricht in seiner Herstellung dem zuvor beschriebenen Sensor ThermoT50gal (s. Kapitel 3.8.2.2). Unterschiedlich ist jedoch die elektrische Kontaktierung der Thermoelemente. Während bei dem anderen Sensor die Signale der beiden Thermoelemente separat ausgelesen wurden, sind in diesem Sensor beide Thermoelemente zusammen auf jeweils einem Kontaktstift kontaktiert (siehe Abbildung 3.20(a)). Die Thermoelemente sind jedoch umgekehrt angeordnet, so dass an jeweils einem Kontaktstift der

+Schenkel des einen und der –Schenkel des anderen Thermoelements kontaktiert sind. Die resultierende Thermospannung ist somit proportional der Temperaturdifferenz der beiden Messstellen der Thermoelemente, wenn sich die Kontaktstifte auf einer Temperatur befinden.

Der Vorteil an dieser Anordnung ist, dass lediglich eine Spannung gemessen werden muss, um ein konzentrationsabhängiges Signal zu erhalten.

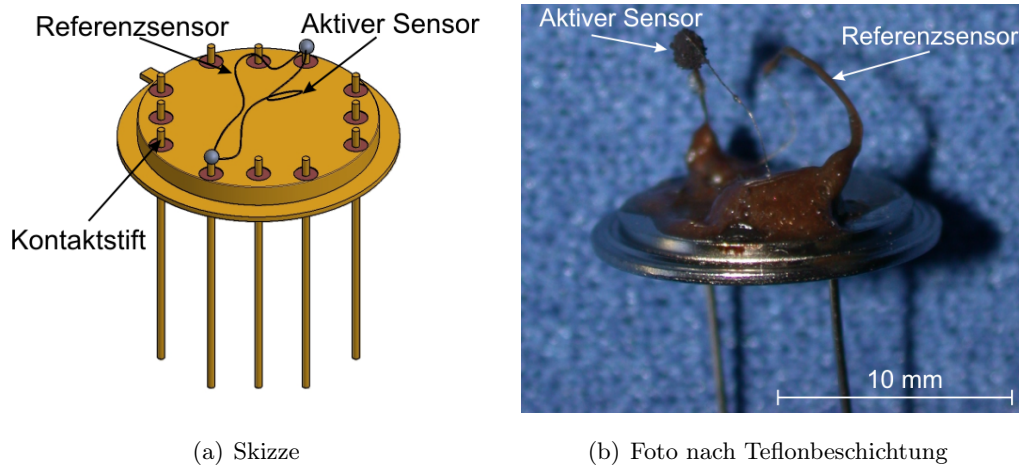


Abbildung 3.20.: Aufbau im TO-Gehäuse mit 50 µm dünnen Thermodrähten.

3.8.2.4. Sensor Pt100Chip

Bei diesem Sensortyp wurden Widerstandstempersensoren anstelle von Thermoelementen verwendet. Als Temperatursensoren wurden Pt100-Chip-Sensoren (RS Components, Best.-Nr.: 290 5070, Klasse B, 2 mm x 5 mm) verwendet, welche auf die Kontaktstifte aufgelötet wurden. Eine Skizze ist in Abbildung 3.21(a) gezeigt. Die Verkapselung der Sensoren erfolgte ebenfalls mittels Teflon[®] und als Katalysator wurde entsprechend den anderen Sensoren Manganoxidpulver verwendet. Die Photographie eines fertig prozessierten Sensors ist in Abbildung 3.21(b) gezeigt.

Der Vorteil dieses Aufbaus ist, dass aus den Signalen Absoluttemperaturen berechnet werden können, wie dies bei den anderen Ausführungsformen mit Thermoelementen nicht möglich ist. Weiterhin bieten die „flächigen“ Sensoren bessere Möglichkeiten, das Passivierungsmaterial und den Katalysator aufzubringen.

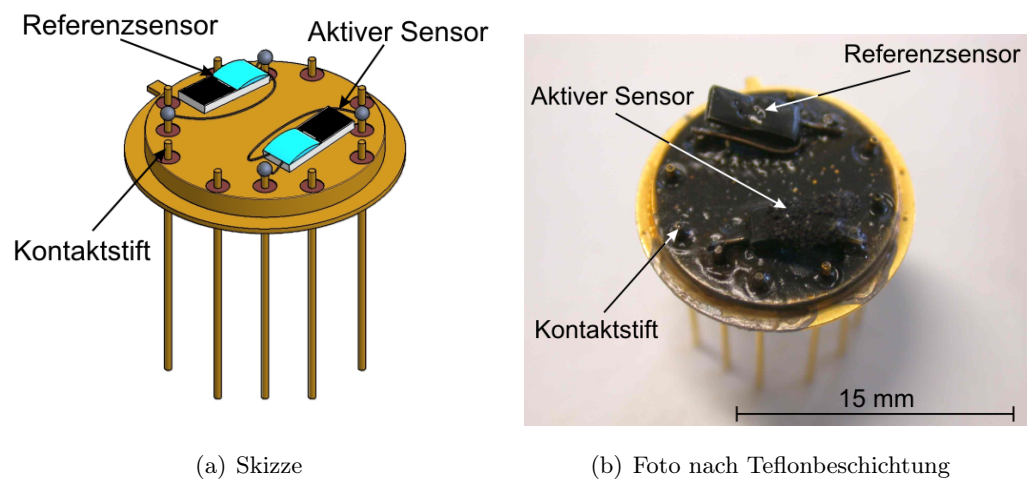


Abbildung 3.21.: Aufbau im TO-Gehäuse mit Pt100-Chip Sensoren.

4. Ergebnisse

4.1. Reaktion von H_2O_2 , H_2O , O_2 , N_2 in der Gasphase

In Abbildung 4.1 ist exemplarisch der berechnete Stoffumsatz unter Verwendung der klassischen Theorie beim Zerfall von H_2O_2 bei 527°C und einer Dosierung von $250\text{ }\mu\text{l/s}$ dargestellt. Hierbei wurde der Reaktionsmechanismus nach den Reaktionen R 3.2, R 3.3, R 3.4 und R 3.6 verwendet. Es wurden relative Konzentrationen gewählt, mit einer H_2O_2 -Ausgangskonzentration von 1. Alle anderen Stoffkonzentrationen sind darauf bezogen.

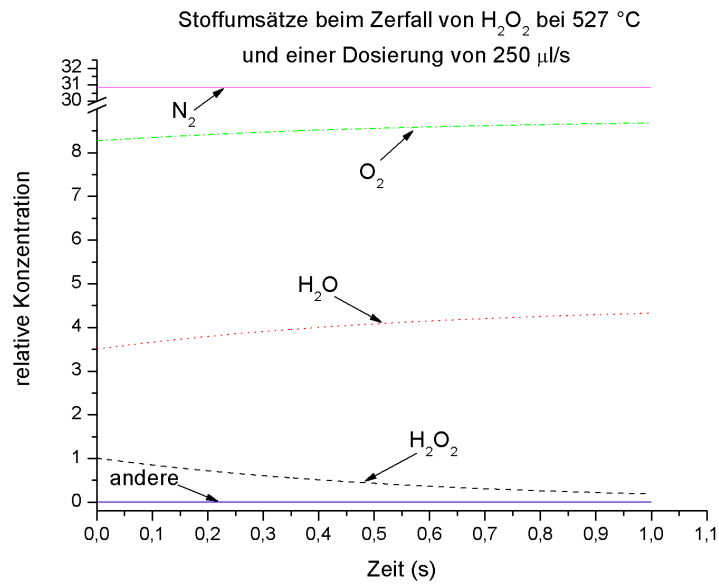
Nach 1 s sind nach dieser Theorie 81,7 % des H_2O_2 zerfallen und es wurde gleichermassen ein Anstieg des Wasseranteils von 3,51 auf 4,32 um 81,7 % berechnet. Sauerstoff wird nach der Nettogleichung um 41 % von 8,27 auf 8,68 erhöht. Direkt zu Anfang der Berechnung wurden innerhalb von 40 ms 0,0082 % OH-Radikale erzeugt (siehe Abbildung 4.1(b)). Dieses Niveau wird dann bis ans Ende der Simulation gehalten.

In Abbildung 4.2 ist der Zerfall des H_2O_2 bei verschiedenen Temperaturen unter Annahme der klassischen Theorie (4 Reaktionen) dargestellt. Bei den Temperaturen von 227°C und 327°C findet kein wesentlicher Zerfall des H_2O_2 statt. Bei der Temperatur von 427°C wird ein Zerfall innerhalb von 1 s von 2,7 % berechnet und bei 527°C beträgt der Zerfall 81,7 %.

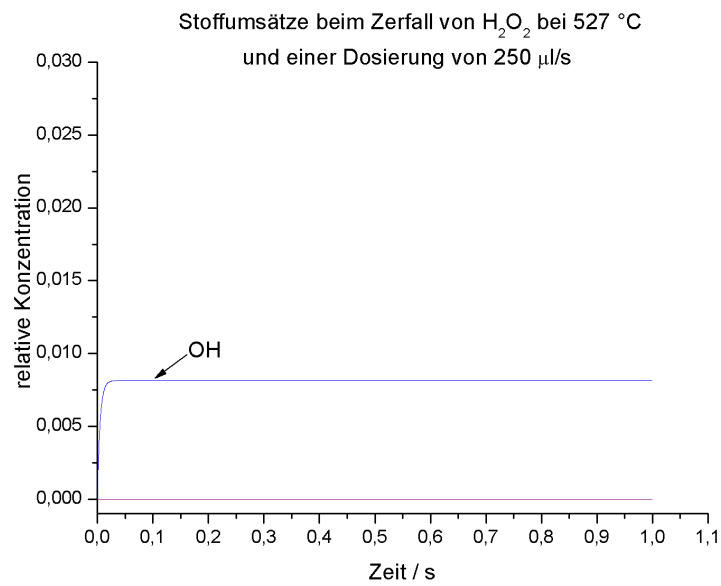
Der Stoffumsatz bei gleichen Parametern (527°C , Dosierung von $250\text{ }\mu\text{l/s}$ H_2O_2 , 1 s) aber mit den 25 Reaktionen aus Kapitel 3.1 ist in Abbildung 4.3 dargestellt.

Bei diesem Reaktionsmechanismus werden andere Komponenten mit berücksichtigt und es werden, im Gegensatz zur Theorie mit 4 Reaktionen, nach 1 s 67,1 % H_2O_2 umgesetzt, während 67,0 % H_2O , 29,0 % O_2 , 0,046 % OH und 2,5 % O_3 (siehe Abbildung 4.3(b)) gebildet werden. Wasserstoff wird innerhalb der ersten Millisekunden verstärkt gebildet und fällt dann langsam am Ende der Simulation auf 0,017 % H_2 ab.

In Abbildung 4.4 ist der Stoffumsatz für H_2O_2 und exemplarisch für O_3 für verschiedene



(a) alle Stoffe



(b) Hydroxylionen

Abbildung 4.1.: Relativer Stoffumsatz beim Zerfall von H_2O_2 unter Verwendung der klassischen Theorie für alle Stoffe (a) und für Hydroxylionen (b).

Temperaturen unter Annahme der 25 Reaktionen dargestellt. Ein merklicher Umsatz

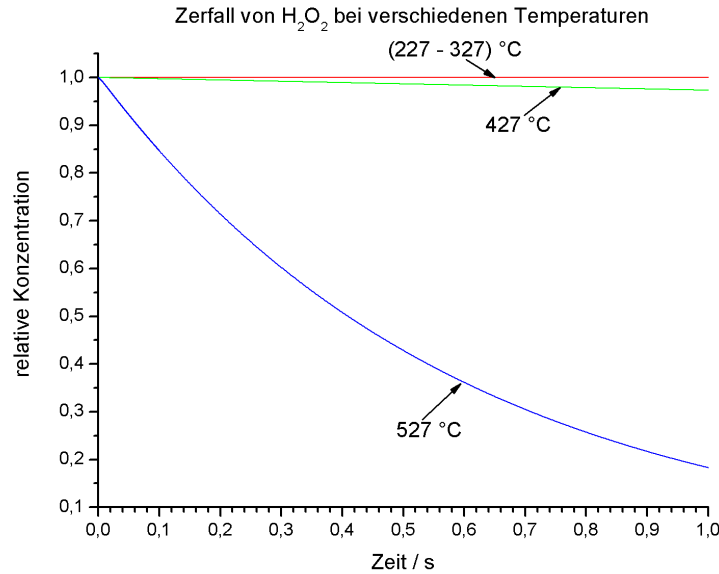


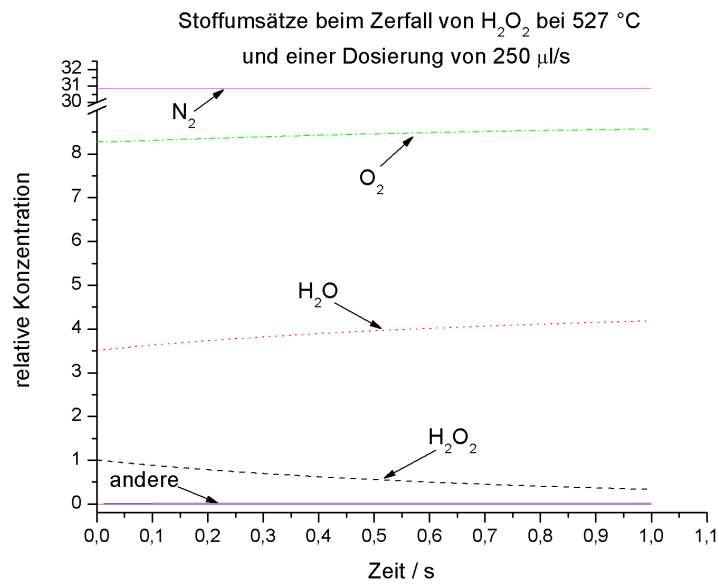
Abbildung 4.2.: Relativer Stoffumsatz beim Zerfall von H_2O_2 , berechnet mit 4 Reaktionen.

erfolgt erst bei 427 °C in Höhe von $-2,1\%$ für H_2O_2 und $0,45\%$ für O_3 . Bei 527 °C erfolgt dann der zuvor beschriebene Umsatz.

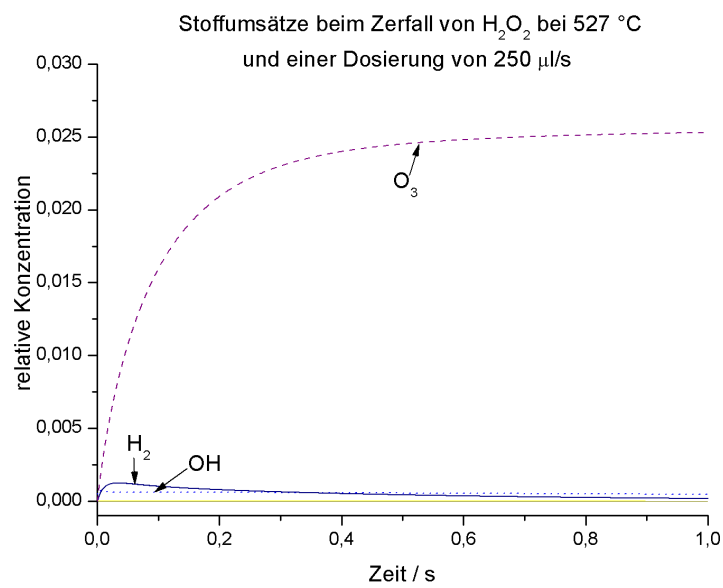
Bei der zusätzlichen Verwendung der beiden Reaktionen R 3.26 und R 3.27 in Kapitel 3.1 ist kein Unterschied zu den vorigen Ergebnissen feststellbar.

Bei anderen Dosierungen an H_2O_2 ergeben sich im Gas andere Konzentrationsverhältnisse. Aus diesem Grund wurde exemplarisch die Zersetzung bei einer Dosierung von $1100\text{ }\mu\text{l/s}$ H_2O_2 simuliert. Die Ergebnisse für eine Dosierung von $1100\text{ }\mu\text{l/s}$ sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Demnach werden $31,2\%$ H_2O_2 verbraucht, während 31% H_2O , 15% O_2 , $0,021\%$ OH und $0,13\%$ O_3 (siehe Abbildung 4.5(b)) gebildet werden. Wasserstoff wird innerhalb der ersten Millisekunden verstärkt gebildet und fällt dann langsam am Ende der Simulation auf $0,011\%$ H_2 ab.

Der verschiedenen Reaktionsmechanismen bei den verschiedenen Parametern werden in Kapitel 5.1 diskutiert.

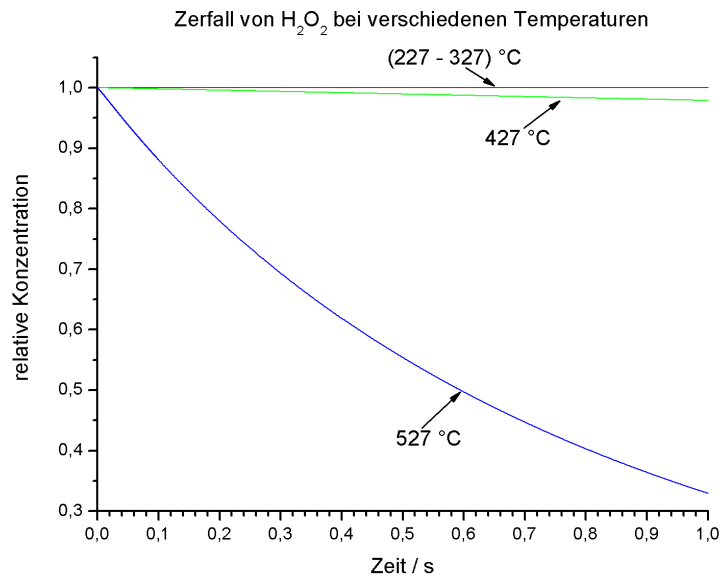


(a) Alle Stoffe

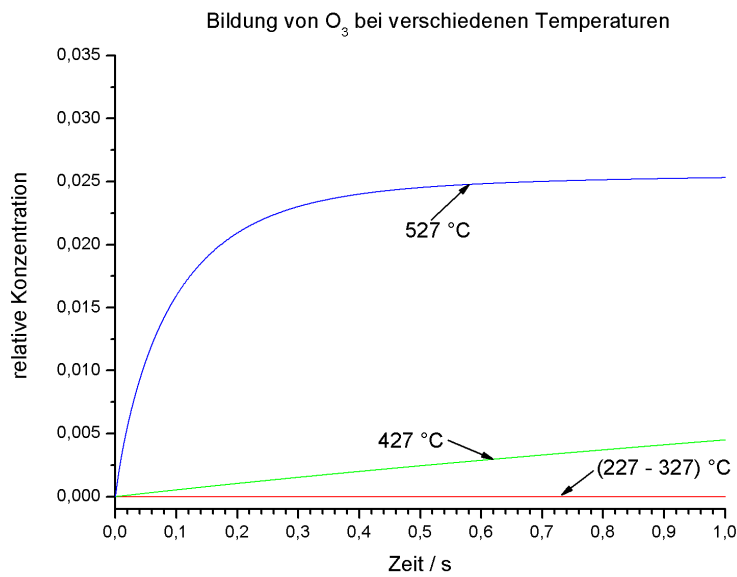


(b) Stoffe mit geringem Umsatz

Abbildung 4.3.: Relativer Stoffumsatz beim Zerfall von H_2O_2 unter Verwendung von 25 Reaktionen für alle Stoffe (a) und für eine Auswahl an Stoffen (b).

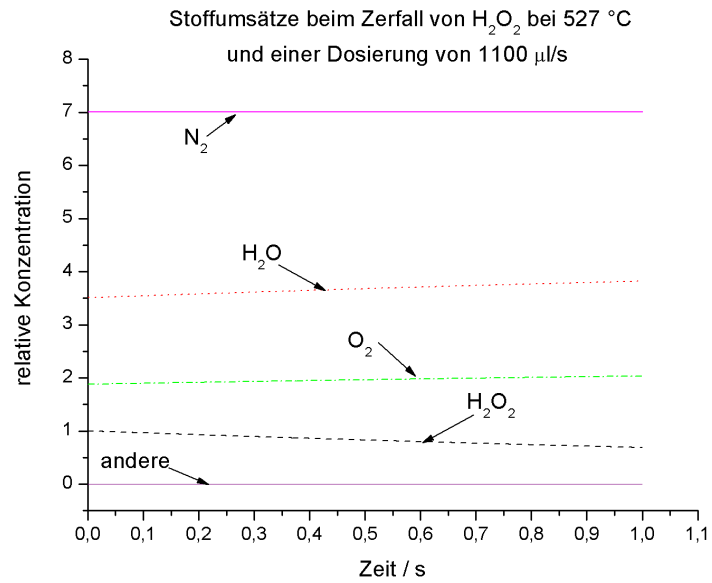


(a) Wasserstoffperoxid

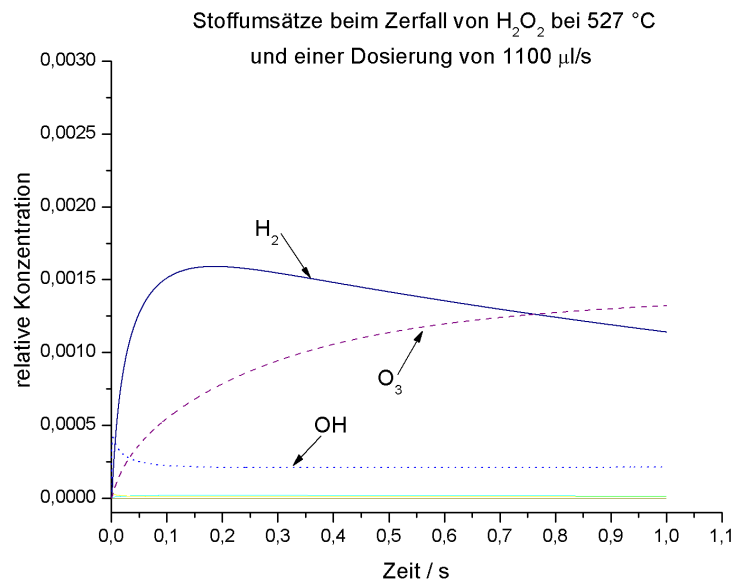


(b) Ozon

Abbildung 4.4.: Relativer Stoffumsatz beim Zerfall von H_2O_2 unter Verwendung von 25 Reaktionen für H_2O_2 (a) und O_3 (b).



(a) Alle Stoffe



(b) Stoffe mit geringem Umsatz

Abbildung 4.5.: Relativer Stoffumsatz beim Zerfall von H_2O_2 unter Verwendung von 25 Reaktionen für alle Stoffe (a) und für eine Auswahl (b) bei einer Dosierung von 1100 $\mu\text{l/s}$.

4.2. H_2O_2 -Empfindlichkeit handelsüblicher Gassensoren

Als Alternative zu der Entwicklung eines kalorimetrischen Sensors wurden verschiedene, kommerziell erhältliche Gassensoren auf ihr Verhalten im Gasstrom untersucht. Im Folgenden sollen einige exemplarische Ergebnisse vorgestellt werden.

In Abbildung 4.6 ist exemplarisch für die Gassensoren die Messkurve des TGS 816 bei verschiedenen Betriebszuständen dargestellt.

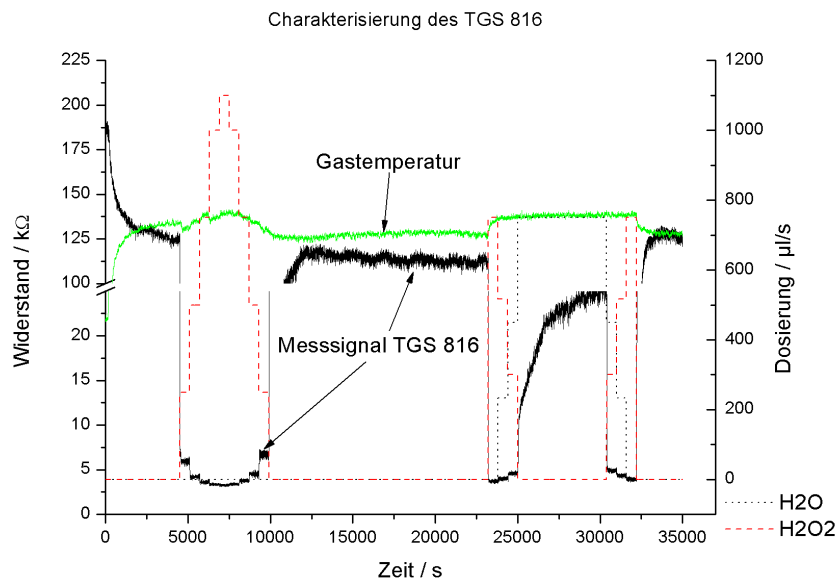


Abbildung 4.6.: Rohdaten der Messung zur Charakterisierung des TGS 816.

Der Widerstand des Sensors beträgt zu Beginn der Messung $188\text{ k}\Omega$ bei Raumtemperatur und abgeschaltetem Versuchsstand. Zum Zeitpunkt $t = 150\text{ s}$ wurde die Absaugung sowie der Luftstrom und die Heizung eingeschaltet. Mit steigender Temperatur am Sensor sinkt der Sensorwiderstand bis auf einen Wert von $125\text{ k}\Omega$ bei einer Gastemperatur von $134\text{ }^\circ\text{C}$. Um eine bessere Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Messungen zu haben, werden später die Sensorsignale normiert. Als Normierungsfaktor (R_0) dient dabei der Wert des Systems im eingeschwungenen Zustand zu Beginn einer Messung bei einer eingestellten Gastemperatur von $270\text{ }^\circ\text{C}$ (hier $t = 4450\text{ s}$). Anschliessend wurde ab $t = 4500\text{ s}$ die Dosierung von H_2O_2 in $250\text{ }\mu\text{l/s}$ -Schritten von $0\text{ }\mu\text{l/s}$ bis $1000\text{ }\mu\text{l/s}$ über $1100\text{ }\mu\text{l/s}$ und zurück von $1000\text{ }\mu\text{l/s}$ bis $0\text{ }\mu\text{l/s}$ für jeweils 10 min bis zum Zeitpunkt $t = 9900\text{ s}$ realisiert. Während dieser Dosierung fällt das Sensorsignal auf Werte zwischen $3\text{ k}\Omega$ und $7\text{ k}\Omega$ ab. Nach 2000 s keiner Dosierung befindet sich der Sensorwiderstand mit $115\text{ k}\Omega$ wieder auf

dem Ausgangsniveau. Zum Zeitpunkt $t = 23\,200\text{ s}$ wurde die gleichzeitige Dosierung von H_2O_2 und Wasser in verschiedenen Stufen realisiert. Dies entspricht einer Variation der Ausgangskonzentration an H_2O_2 von 35 %, 25 %, 15 % und 0 %. Der Sensorwiderstand fällt dabei auf unter $5\text{ k}\Omega$. Nach dem Abschalten der Dosierung ($t = 31\,080\text{ s}$) erreicht der Sensor nach 2300 s wieder seinen Ursprungswiderstand von $125\text{ k}\Omega$.

Die bei den verschiedenen H_2O_2 -Konzentrationen erreichten, normierten Messwerte des **TGS816** sind in Abbildung 4.7 dargestellt. In der Legende bezeichnet „b“ die Messungen, bei denen eine Ausgangskonzentration von 35 % H_2O_2 ausgewählt und die Dosierung variiert wurde (Abbildung 4.6 von $t = 4500\text{ s}$ bis $t = 9900\text{ s}$); „c“ bezeichnet solche Messungen, bei denen die Ausgangskonzentration an H_2O_2 variiert wurde (Abbildung 4.6 von $t = 23\,200\text{ s}$ bis $t = 32\,200\text{ s}$). Mit „x“ sind solche Messungen gekennzeichnet, bei denen Untersuchungen zur mikrobiologischen Tötungsrate durchgeführt wurden.

Die bei den mikrobiologischen Untersuchungen erzielten Messergebnisse (x1 und x3) sowie die Ergebnisse der Messung b1_I, welche vor den anderen Messreihen erzielt wurden, weisen höhere Werte auf als die Ergebnisse der weiteren Messungen. Die weiteren Messwerte der Messreihe b1 weisen nach der Konditionierung höhere Werte auf, als die Messwerte der Reihe c1, bei denen die Ausgangskonzentration variiert wurde.

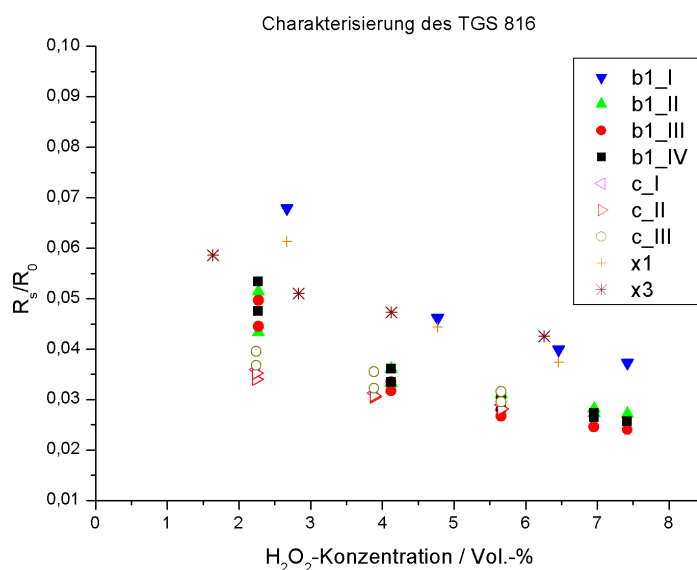


Abbildung 4.7.: Messpunkte mehrerer Messungen zur Charakterisierung des TGS 816.

Die Messsignale verhalten sich antiproportional zur H_2O_2 -Konzentration im Bereich von

1,6 Vol.-% bis 7,5 Vol.-%. Die Messwerte streuen z.B. bei 2,3 Vol.-% zwischen 0,054 und 0,034.

Die normierten Widerstände des **TGS 823** bei den verschiedenen H_2O_2 -Konzentrationen sind in Abbildung 4.8 dargestellt. Hier gelten wieder die gleichen Bezeichnungen, wie zuvor beschrieben. Die Messwerte dieses Sensors sind ebenfalls antiproportional zur H_2O_2 -Konzentration, jedoch ist der Offset bei jeder einzelnen Messung unterschiedlich. Die Messwerte bei einer Konzentration von 2,3 Vol.-% weisen Werte zwischen 0,400 und 0,334 auf.

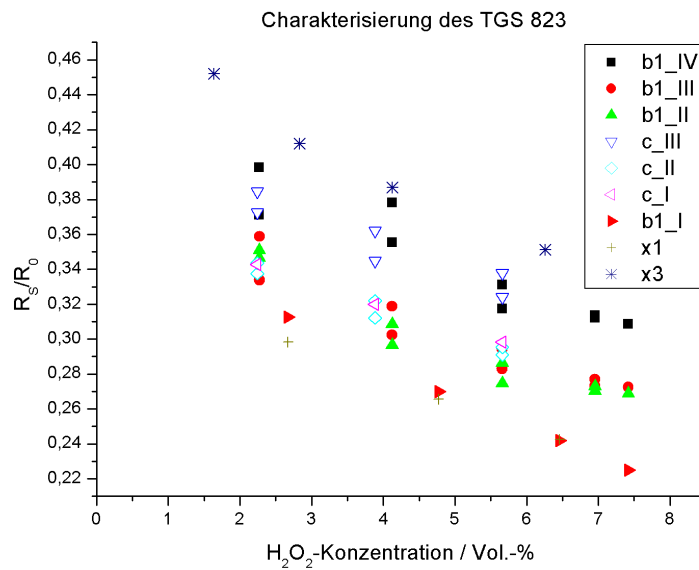


Abbildung 4.8.: Normierte Widerstände mehrerer Messungen zur Charakterisierung des TGS 823.

Die erzielten Widerstände des **GGS 5333** sind in Abbildung 4.9 über der H_2O_2 -Konzentration aufgetragen. Eine Normierung der Widerstandswerte wurde für diesen Sensor nicht durchgeführt. Die gemessenen Widerstände des Sensors verhalten sich ebenfalls antiproportional zur H_2O_2 -Konzentration, während die bei 35%iger Ausgangslösung erzielten Messwerte (b) über den bei variierenden Ausgangskonzentrationen (c) liegen. Die Widerstände bei einer H_2O_2 -Konzentration von 2,3 Vol.-% liegen zwischen $1900\ \Omega$ und $1370\ \Omega$.

Die erzielten, *nicht normierten* Widerstände des **GGS 6333** sind in Abbildung 4.10 über der H_2O_2 -Konzentration aufgetragen. Bei steigender H_2O_2 -Konzentration fallen die

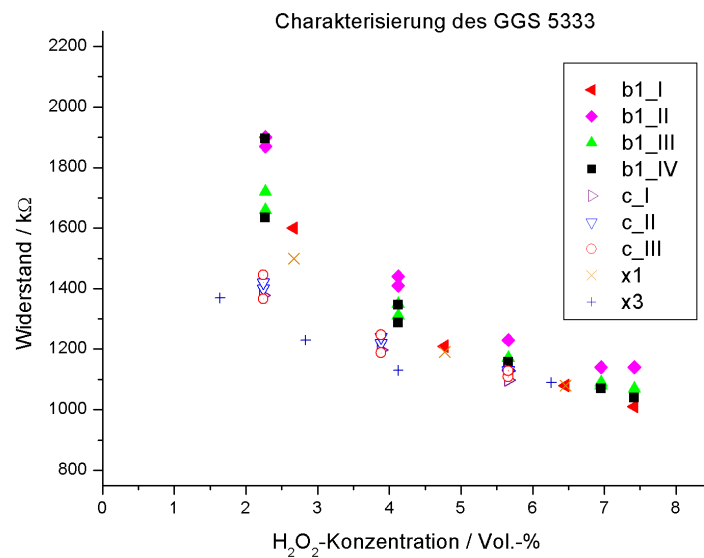


Abbildung 4.9.: Widerstände mehrerer Messungen zur Charakterisierung des GGS 5333.

Widerstandswerte des Sensors tendenziell. Die Messwerte streuen bei 2,3 Vol.-% H_2O_2 zwischen 7,00 kΩ und 4,74 kΩ.

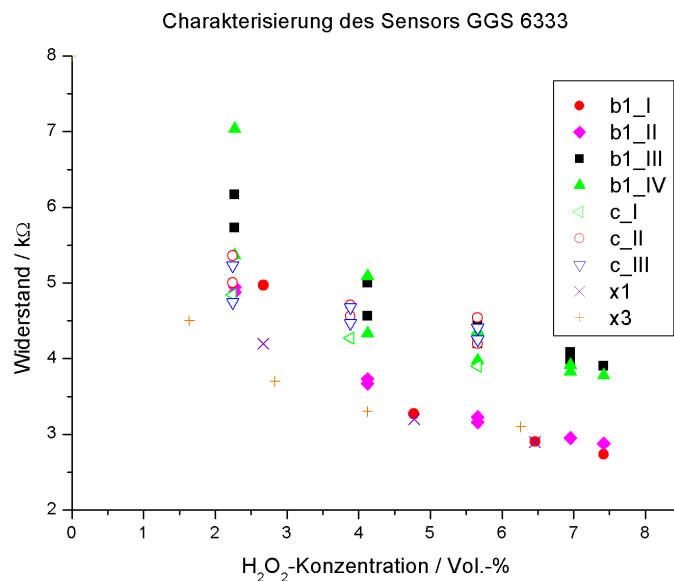


Abbildung 4.10.: Widerstände mehrerer Messungen zur Charakterisierung des GGS 6333.

Die erzielten und berechneten O_2 -Messwerte des **SO-A0** sind in Abbildung 4.11 über der H_2O_2 -Konzentration aufgetragen. Der Sensor wurde am Anfang der Messung auf

20,9 Vol.-% O₂ kalibriert und die weiteren Messpunkte über die vom Hersteller angegebene Kalibrierfunktion berechnet:

$$[O_2] = 100 * \left(1 - e^{-\frac{I_s * 0,2345}{I_0}} \right) \quad (4.1)$$

mit der Sauerstoffkonzentration [O₂], dem Sensorstrom I_s und dem Kalibrierwert des Sensorstroms bei 20,9 Vol.-% O₂ I_0 . Die Messwerte, welche unter gleichen Bedingungen erzielt wurden, weisen nahezu keine Streuung auf.

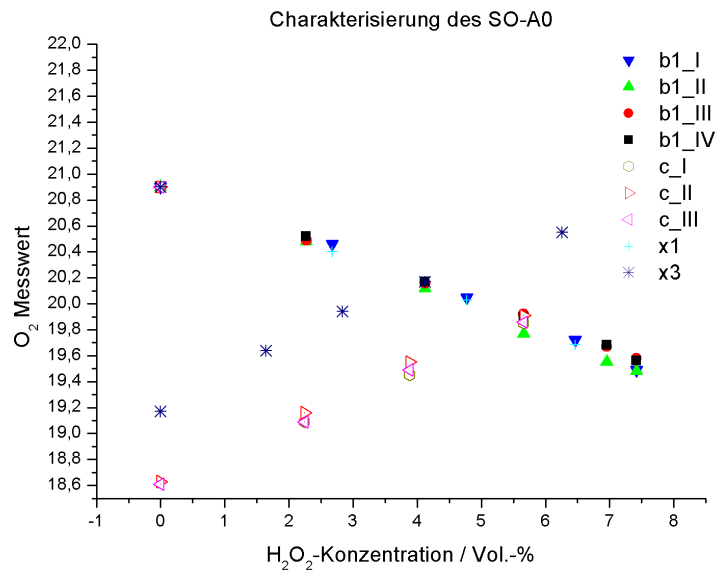


Abbildung 4.11.: Messwerte mehrerer Messungen zur Charakterisierung des SO-A0.

4.3. Ergebnisse der Untersuchungen zur Bestimmung der mikrobiologischen Tötungsrate

Die Untersuchungen zur mikrobiologischen Tötungsrate wurden unter verschiedenen Umgebungsbedingungen durchgeführt. Es wurden die relevanten Parameter H₂O₂-Konzentration im Gas, H₂O₂-Dosis, H₂O₂-Ausgangskonzentration und eingestellte Gastemperatur variiert.

Die Abhängigkeit der logarithmischen Tötungsrate (log-Rate) von der H₂O₂-Konzentration im Gas ist in Abbildung 4.12 dargestellt. Die Untersuchungen wurden unter Standardbedingungen durchgeführt, was einem Luftvolumenstrom von 10 m³/h und einer eingestellten Gastemperatur von 270 °C entspricht. Zusätzlich ist die ab einer Konzentration

2,7 Vol.-% erzielte, lineare Abhängigkeit der logarithmischen Tötungsrate von der H_2O_2 -Konzentration, sowie die Standardabweichung der einzelnen Messpunkte eingezeichnet.

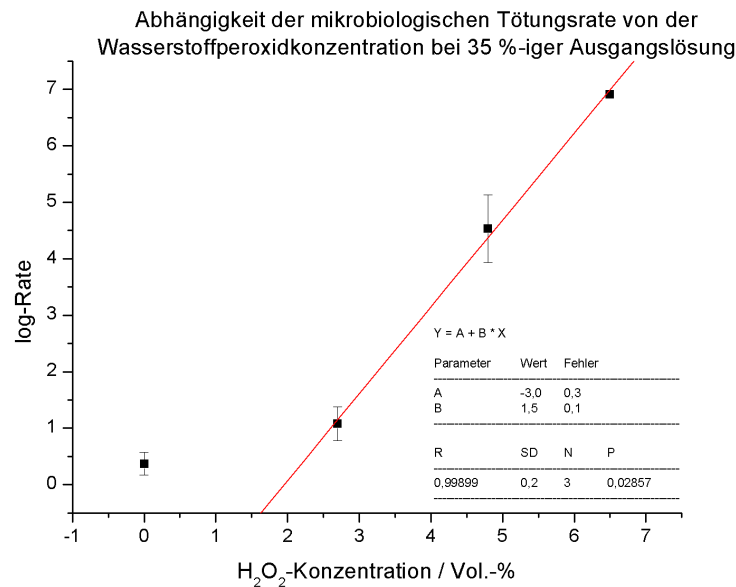


Abbildung 4.12.: Mikrobiologische Tötungsrate in Abhängigkeit der H_2O_2 -Konzentration.

In Abbildung 4.13 ist die Abhängigkeit der logarithmischen Tötungsrate von der Dosis zusammen mit der linearen Interpolation dargestellt. Die Dosis von 1 wurde für die Standardbedingungen ($10 \text{ m}^3/\text{h}$, 270°C , $500 \text{ }\mu\text{l/s}$) gesetzt. Für die Variation der Dosis wurden gleichermaßen der Luftvolumenstrom und die H_2O_2 -Dosierung variiert. Bei der 1,5-fachen Dosis ist bereits die maximale log-Rate von 7 erreicht und der lineare Fit wurde daher nur für die untersten drei Dosisvariationen bestimmt.

Die Ergebnisse, bei denen die Ausgangskonzentration an H_2O_2 variiert wurden, sind in Abbildung 4.14 dargestellt. Hier wurde die Ausgangskonzentration von H_2O_2 im Bereich von 0 % bis 50 % bei den Standardbedingungen variiert. Ebenfalls eingezeichnet ist der lineare Zusammenhang zwischen der logarithmischen Tötungsrate und der Ausgangskonzentration.

Als letzte Variationsmöglichkeit wurde die eingestellte Gastemperatur bei den Standardbedingungen ($10 \text{ m}^3/\text{h}$, 270°C , $500 \text{ }\mu\text{l/s}$) verändert. Die resultierenden Messpunkte mit der Interpolation sind in Abbildung 4.15 dargestellt. Die Abhängigkeit weist eine Boltzmannverteilung auf.

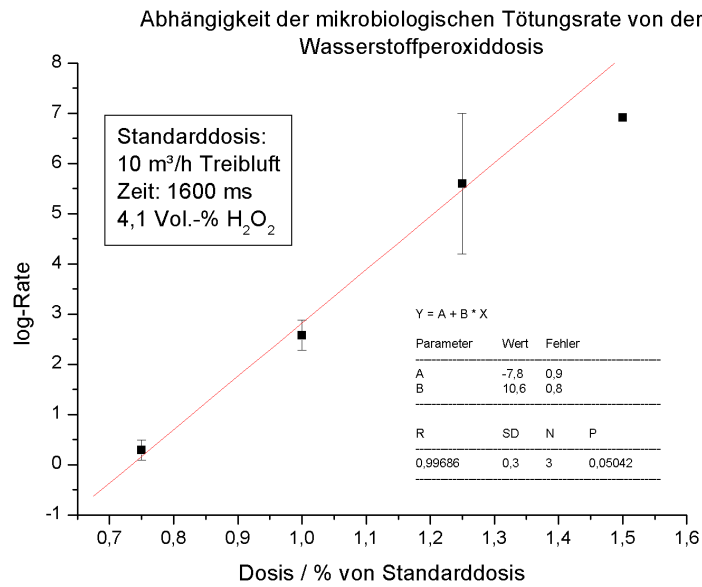


Abbildung 4.13.: Mikrobiologische Tötungsrate in Abhängigkeit der H₂O₂-Dosis.

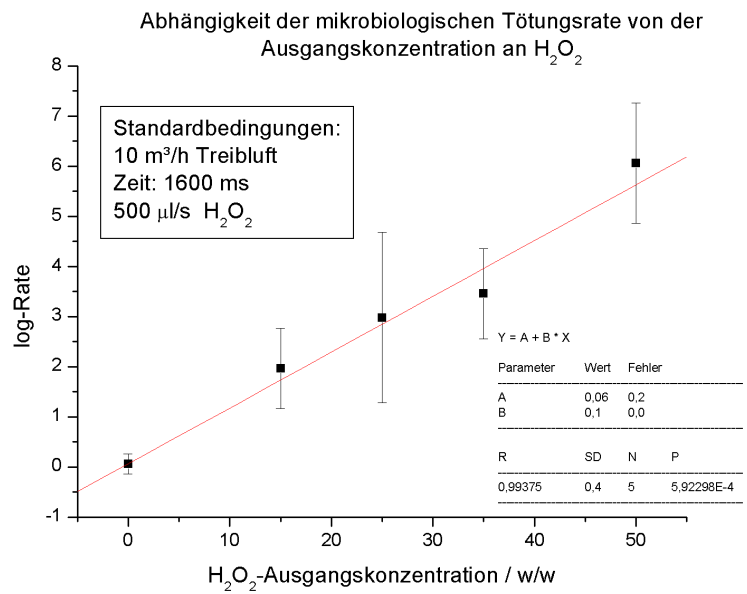


Abbildung 4.14.: Mikrobiologische Tötungsrate in Abhängigkeit der H₂O₂-Ausgangskonzentration.

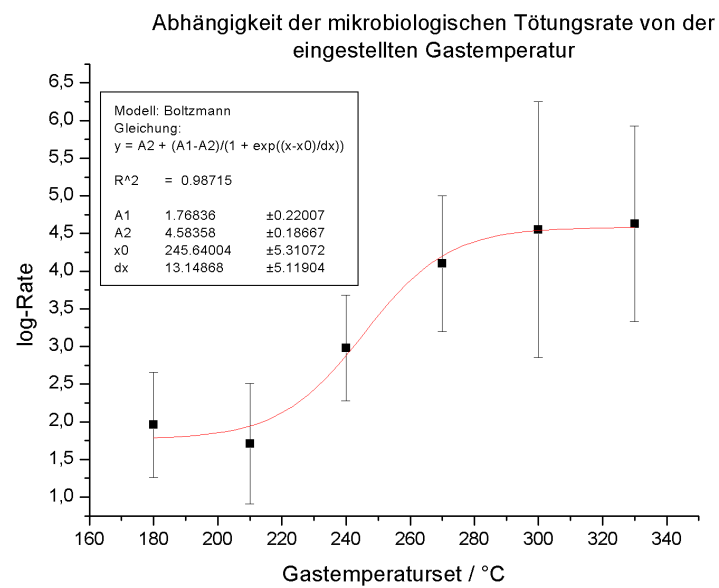


Abbildung 4.15.: Mikrobiologische Tötungsrate in Abhängigkeit der eingestellten Gastemperatur.

4.4. Untersuchung verschiedener Materialien im 3-Sensoraufbau

Zur Realisierung eines H_2O_2 -Messsystems wurden diverse Materialien hinsichtlich ihrer Reaktion in Wasserstoffperoxidatmosphäre untersucht. Diese Materialien wurden auf stahlummantelten Widerstandssensoren aufgebracht und im 3-Sensoraufbau im Gasstrom untersucht.

4.4.1. Passivierungsmaterialien

Als Passivierungsmaterialien wurden Teflon und Nickel auf deren (nicht-) katalytischen Eigenschaften hin untersucht. In diesem Kapitel werden ebenfalls die Ergebnisse mit chemisch behandeltem Edelstahl vorgestellt, da dieser als Grundmaterial für alle weiteren Untersuchungen dient.

4.4.1.1. Stahl

Bei der Verwendung von stahlummantelten Temperatursensoren als „Substrat“ ist die Untersuchung des Stahls auf dessen katalytische Aktivität unumgänglich. Chemisch behandelte Stahl wurde in dem Set-up zur Charakterisierung der verschiedenen Materialien hinsichtlich der Reaktion auf H_2O_2 untersucht. Hierzu wurde ein stahlummantelter Pt100 chemisch mit 96 %iger Schwefelsäure (H_2SO_4) und flüssigem H_2O_2 behandelt und anschließend im Versuchsstand untersucht. In Abbildung 4.16 sind die aufgenommenen Temperaturkurven der zwei teflonbeschichteten Referenzsensoren und des stahlummantelten Testsensors (linke Achse), sowie die dosierten Mengen an Wasser und Wasserstoffperoxid (rechte Achse), dargestellt. Besonders im Bereich von ca. 9000 s bis 11000 s und von 14600 s bis 16600 s sind Störungen des Messsignals zu erkennen, die durch elektromagnetische Einflüsse verursacht sind, welche die Auswertbarkeit der Signale jedoch in den anderen Bereichen nicht beeinträchtigt. In der Zeit von $t = 7277$ s bis $t = 13095$ s wurden verschiedene Dosierungen an H_2O_2 , im Bereich von $t = 16562$ s bis $t = 19780$ s verschiedene Dosierungen zu gleichen Teilen an $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ und zwischen $t = 19780$ s und $t = 22232$ s verschiedene Dosierungen an H_2O und letztmalig in der Zeit von $t = 22232$ s bis $t = 22864$ s eine Dosierung von H_2O_2 realisiert. Jede einzelne Dosierungsstufe wurde für 10 min verwirklicht.

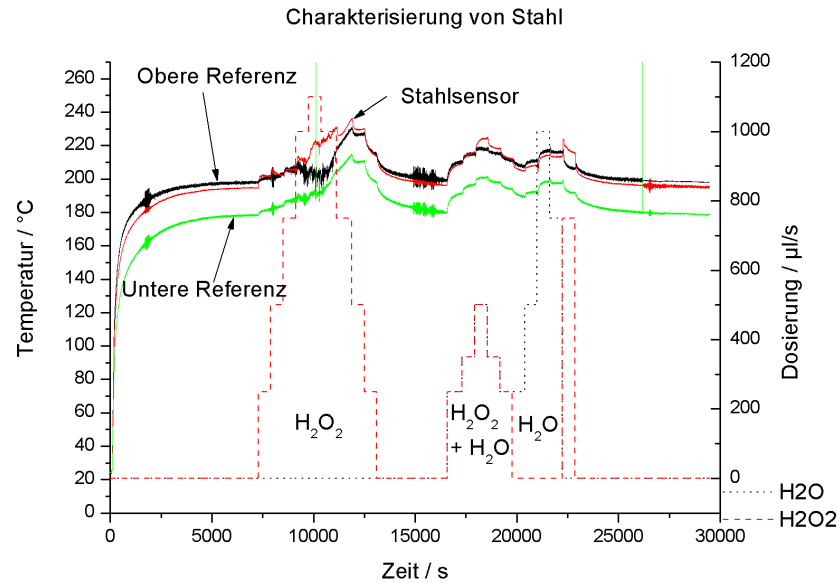


Abbildung 4.16.: Rohdaten der Messung zur Charakterisierung der Stahloberfläche.

Bei der Dosierung von H_2O_2 und $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ist deutlich ein verstärkter Anstieg des Temperatursignals des Pt100 mit der Stahloberfläche gegenüber den Referenzsensoren mit der Teflonoberfläche zu erkennen. Bei der Dosierung von Wasser sind die Temperaturdifferenzen, bezogen auf die Werte bei „keiner“ Dosierung im Vergleich zu den Referenzsensoren, nicht erhöht.

Zur Berechnung der konzentrationsabhängigen Temperaturveränderung am mittleren Sensor muss der Faktor x nach Gleichung (3.45) ermittelt werden. Dieser Faktor gibt die Temperatur des mittleren Sensors an, bezogen auf die Temperatur des oberen Sensors in Prozent der Temperaturdifferenz zwischen oberem und unterem Sensor, und wird hier mit 16,5 % bestimmt. Aus der Differenz der theoretisch berechneten Temperatur *ohne* Zerfall und der tatsächlichen Temperatur am mittleren Sensor lässt sich der auf den durch den Zerfall des H_2O_2 verursachte Temperaturanstieg berechnen. In Abbildung 4.17 ist der resultierende Temperaturverlauf sowie die jeweilige H_2O_2 -Konzentration aufgetragen.

Aus den ermittelten Werten, jeweils vor einer Konzentrationsänderung in Abbildung 4.17, ergeben sich die in Abbildung 4.18 dargestellten Kalibrierpunkte und der eingezeichnete lineare Fit.

Die mittlere Sensitivität des stahlummantelten Sensors über den gesamten Messbereich

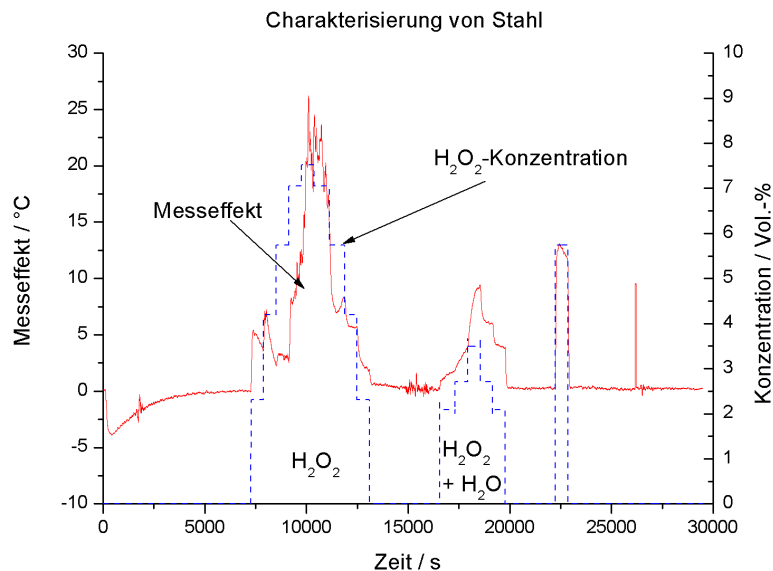


Abbildung 4.17.: Am mittleren, stahlummantelten Sensor vorliegende, auf den katalytischen Zerfall des H_2O_2 zurückzuführende Temperaturerhöhung.

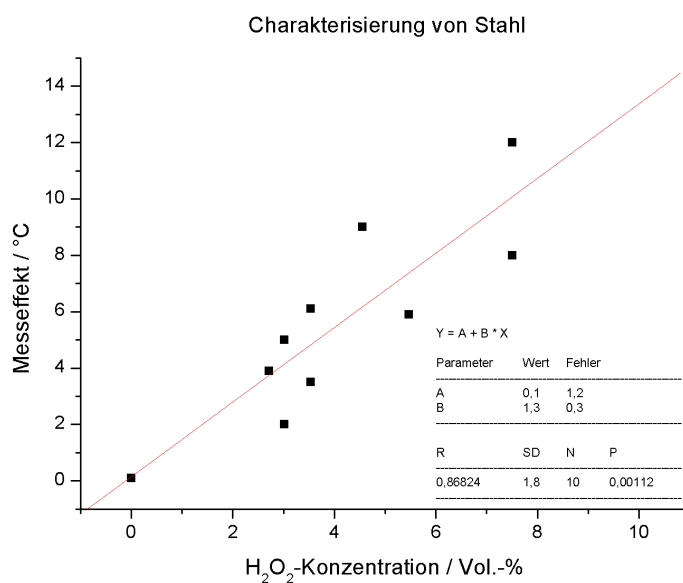


Abbildung 4.18.: Bei den verschiedenen Konzentrationen am mittleren, stahlummantelten Sensor auf den katalytischen Zerfall des H_2O_2 zurückzuführende Temperaturänderung.

beträgt $1,3^\circ\text{C}/\text{Vol.}\%$. Die Standardabweichung der Verteilung der Messpunkte um die Kalibriergerade beträgt $1,8^\circ\text{C}$.

Ein Sensor, bei dem die aktive Fläche aus chemisch behandeltem Stahl besteht, wurde vor und nach der Exposition in H_2O_2 -Atmosphäre optisch charakterisiert. In Abbildung 4.19(a) ist eine Aufnahme eines polierten und chemisch behandelten Sensors und in Abbildung 4.19(b) eine Stahloberfläche nach der Exposition in H_2O_2 -Dampf dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich eine geschlossene Korrosionsschicht auf der Stahloberfläche gebildet hat, die den katalytischen Zerfall von H_2O_2 begünstigt.

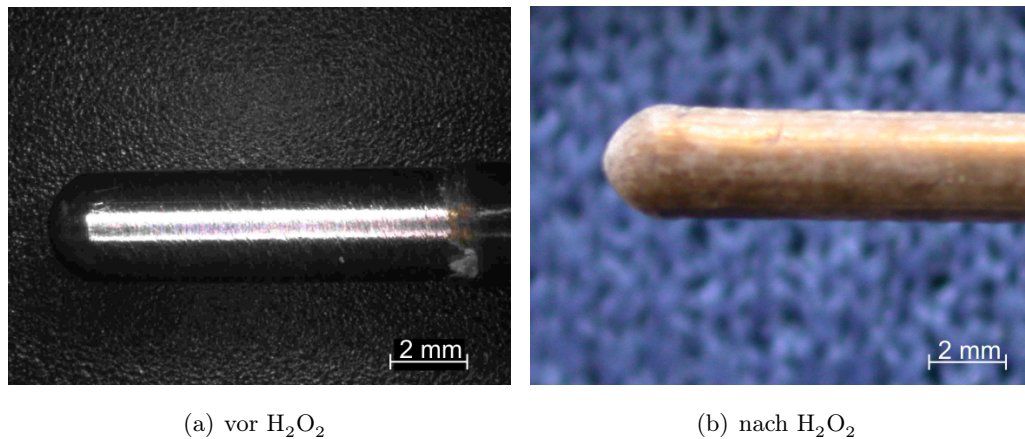


Abbildung 4.19.: Aufnahmen des Stahlsensors vor (a) und nach (b) der Exposition in H_2O_2 -Atmosphäre.

4.4.1.2. Teflon

Teflon (PFA) gilt als chemisch inert und temperaturbeständig bis ca. 260°C und scheint daher als Passivierungsmaterial im Sterilisationsgas geeignet zu sein. In Abbildung 4.20 sind die Temperaturkurven der drei teflonbeschichteten Temperatursensoren im 3-Sensoraufbau, sowie die eingestellte Gastemperatur und die Dosierung von H_2O und H_2O_2 einer typischen Messung zur Charakterisierung von Teflon dargestellt. Bei dieser Messung wurden zwei Parameter geändert: die Dosierung von H_2O_2 und die eingestellte Gastemperatur (Temperaturset). Zunächst wurde die Gastemperatur ab $t = 200\text{ s}$ auf 180°C eingestellt und gewartet, bis sich ein Gleichgewichtszustand an den Temperatursensoren einstellt. Ab dem Zeitpunkt $t = 6796\text{ s}$ wurden $250\text{ }\mu\text{l/s}$ H_2O_2 zum Gasstrom von $10\text{ m}^3/\text{h}$ zugegeben und die Gastemperatur zunächst auf 240°C und dann auf 270°C erhöht. Ab dem Zeitpunkt $t = 12615\text{ s}$ wurden für jeweils 10 min $250\text{ }\mu\text{l/s}$, $500\text{ }\mu\text{l/s}$, $750\text{ }\mu\text{l/s}$ und $1100\text{ }\mu\text{l/s}$ H_2O_2 dosiert. Von $t = 15006\text{ s}$ bis $t = 18185\text{ s}$ hat die Messsoftware mit der Aufnahme der Messsignale ausgesetzt, während weitere Dosierungsstufen von $750\text{ }\mu\text{l/s}$,

500 $\mu\text{l/s}$, 250 $\mu\text{l/s}$ und 500 $\mu\text{l/s}$ bei 270 °C und eine Dosierung von 500 $\mu\text{l/s}$ bei 300 °C realisiert wurden. Von diesem Zeitpunkt an wurden bei einer Dosierung von 500 $\mu\text{l/s}$ H_2O_2 Temperaturen von 270 °C, 240 °C und 180 °C eingestellt. Am Ende der Messung, zum Zeitpunkt $t = 26\,842\text{ s}$, wurde die Dosierung abgestellt und letztmalig nach 740 s auf 270 °C eingeregelt.

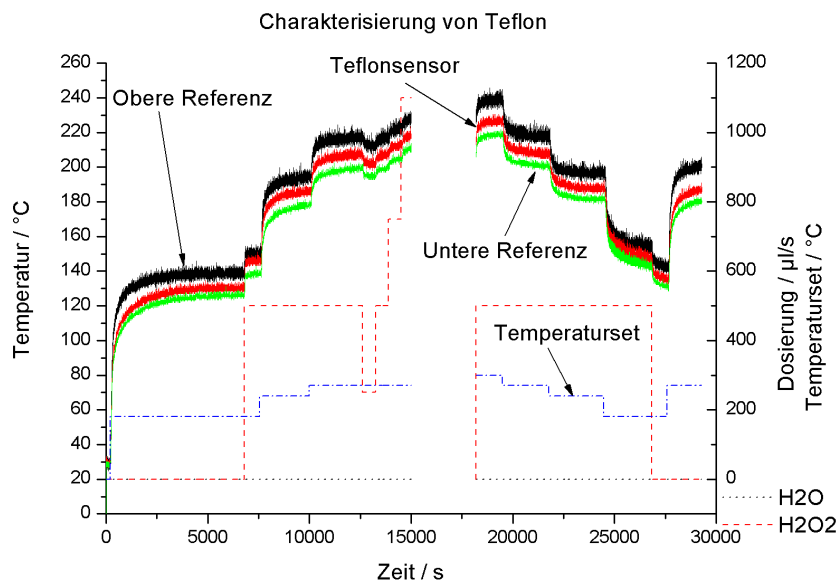


Abbildung 4.20.: Rohdaten zur Charakterisierung einer Teflonoberfläche.

Die Berechnung der Temperaturerhöhung durch exotherm reagierendes H_2O_2 am mittleren, mit Teflon beschichteten Sensor, erfolgt mittels Gleichung (3.47) mit der Hilfsgrösse x aus Gleichung (3.45). Diese Hilfsgrösse wurde hier zum Zeitpunkt $t = 6500\text{ s}$ zu 66,0 % bestimmt. Der berechnete Messeffekt (zusätzlich über 50 Punkte geglättet) am mittleren Sensor sowie die erzielte H_2O_2 -Konzentration in der Gasphase und die eingestellte Gastemperatur sind in Abbildung 4.21 dargestellt. Bei der Dosierung von H_2O_2 steigt der Messeffekt zunächst an, während er dann stetig zu geringeren Temperaturen hin abfällt. Dieser Abfall ist über die gesamte Messung, nahezu unabhängig von jeglicher Dosierung und Temperatur, zu erkennen.

Eine weitere exemplarische Messung zur Charakterisierung der Teflonschicht ist in Abbildung 4.22 dargestellt. Gezeigt sind die Messkurven der beiden teflonbeschichteten Referenzsensoren und des dazwischen positionierten, mit Teflon beschichteten Sensors, sowie die Dosierung von H_2O_2 und H_2O und die jeweils eingestellte Gastemperatur. Zunächst wurde eine Gastemperatur von 270 °C ausgewählt und zum Zeitpunkt $t = 8857\text{ s}$ wur-

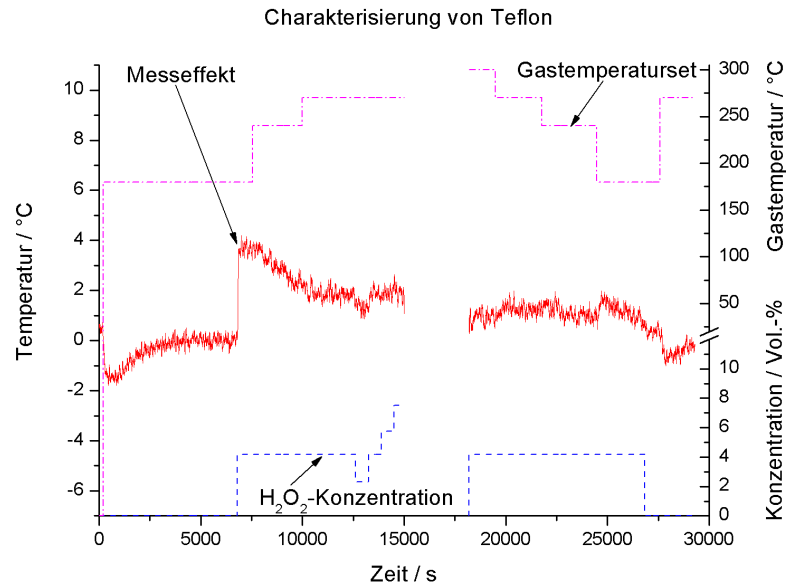


Abbildung 4.21.: Messeffekt (Temperaturänderung) bei einer neu applizierten Teflonschicht.

den 500 $\mu\text{l/s}$ H_2O_2 für 35 min dosiert. Danach wurden dem Gasstrom von 10 m^3/h für je 15 min 500 $\mu\text{l/s}$ und 1000 $\mu\text{l/s}$ H_2O und anschließend über einen Zeitraum von 1 h wieder 500 $\mu\text{l/s}$ H_2O_2 zugegeben, während dabei die Temperatur auf 300 °C angehoben und dann auf 240 °C abgesenkt wurde. Ab dem Zeitpunkt $t = 17\,747\text{ s}$ wurden für 40 min 500 $\mu\text{l/s}$ Wasser dosiert während die Gastemperatur von 240 °C wieder auf 270 °C erhöht wurde. Abschliessend wurden nochmals 500 $\mu\text{l/s}$ H_2O_2 zugegeben und dann die Heizung abgestellt.

Der resultierende Messeffekt (zusätzliche Glättung über 50 Punkte) sowie die eingestellte Gastemperatur und die resultierende H_2O_2 -Konzentration sind in Abbildung 4.23 gezeigt. Die Temperaturvariationen im Messeffekt sind bis auf den Anfang und das Ende der Messung sehr gering und auf den instabilen Zustand des Systems während des Aufheiz- bzw. Abkühlvorgangs zurückzuführen.

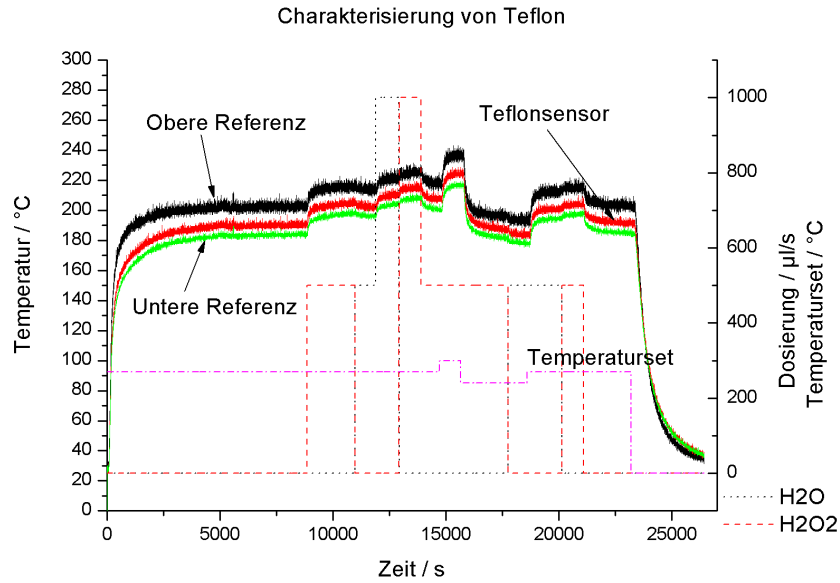


Abbildung 4.22.: Rohdaten einer weiteren Messung zur Charakterisierung einer Teflon-oberfläche.

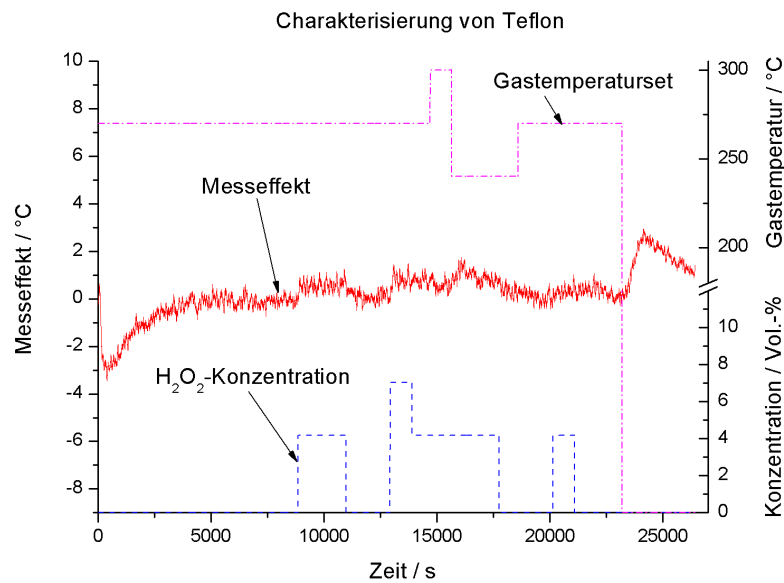


Abbildung 4.23.: Messeffekt (Temperaturänderung) an einer neu applizierten Teflon-schicht.

4.4.1.3. Nickel: galvanisch

Als weiteres, potenzielles Passivierungsmaterial wurde Nickel wegen seiner bekannten, chemisch inerten Eigenschaften getestet. Nickel wurde galvanisch auf der Edelstahloberfläche des Widerstandssensors, wie in Kapitel 3.6.2 beschrieben, abgeschieden. In Abbildung 4.24 sind die Temperaturverläufe der beiden oben und unten angeordneten Referenzsensoren sowie des mit Nickel beschichteten Testsensors, sowie die Dosierung von H_2O_2 dargestellt. Nach der Aufheizphase von 6900 s wurde zum Zeitpunkt $t = 6920$ s die Dosierung von $750 \mu\text{l/s}$ H_2O_2 für 5300 s und anschließend von $500 \mu\text{l/s}$ bis zum Zeitpunkt $t = 15000$ s realisiert. Von diesem Zeitpunkt an wurde erwartet, bis das System wieder einen Gleichgewichtszustand erreicht.

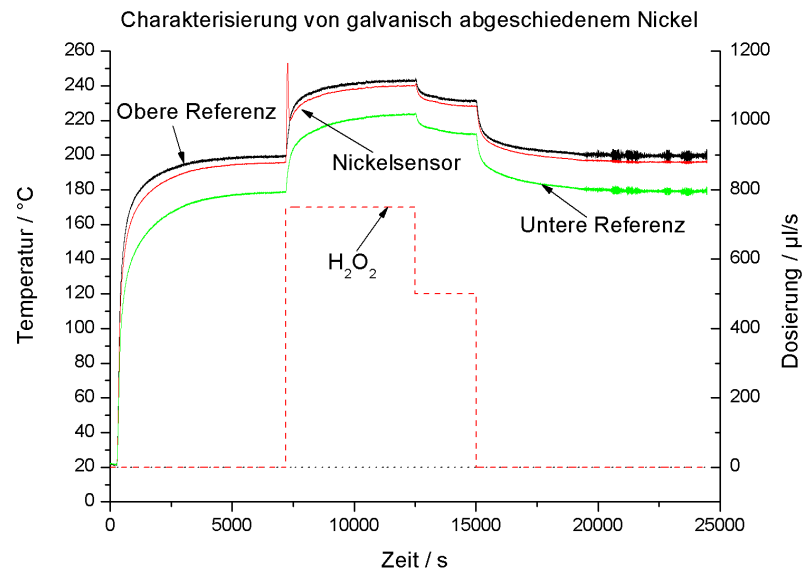


Abbildung 4.24.: Temperaturverlauf der Messung zur Charakterisierung einer galvanisch abgeschiedenen Nickelschicht.

Zur Berechnung des Messeffektes nach Gleichung (3.47) wurde zunächst die Hilfsgröße x nach Gleichung (3.45) zum Zeitpunkt $t = 7200$ s (System befindet sich im Gleichgewicht) mit 18,6 % ermittelt. Der resultierende Messeffekt sowie die berechneten Konzentrationen an H_2O_2 sind in Abbildung 4.25 dargestellt. Zu Beginn der Dosierung von H_2O_2 erfolgt ein kurzer Ausschlag des Messeffektes, der aber sofort wieder gegen „Null“ geht. Danach ist kein Messeffekt mehr sichtbar. Die resultierende Sensitivität wird folglich zu $0^\circ\text{C}/\text{Vol.}\%$ bestimmt.

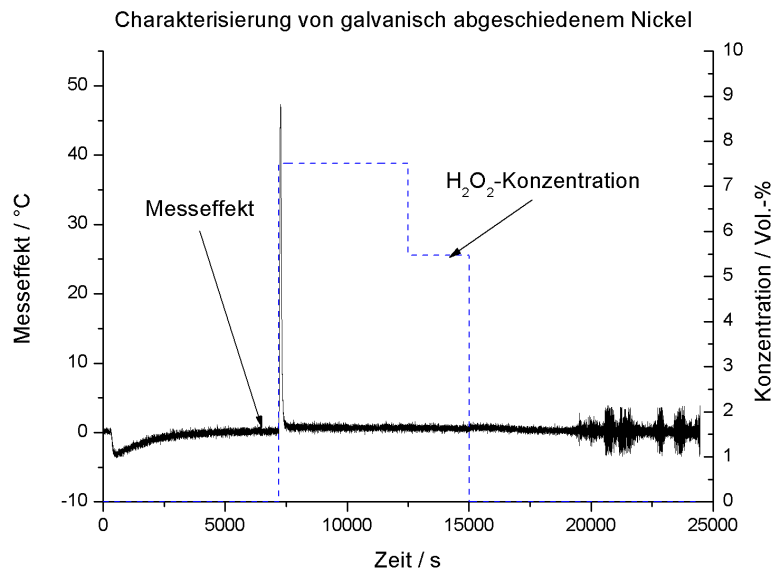


Abbildung 4.25.: Messeffekt und eingestellte Konzentrationen an H_2O_2 zur Charakterisierung einer galvanisch abgeschiedenen Nickelschicht.

In Abbildung 4.26 sind videomikroskopische Aufnahmen der Nickelschicht unmittelbar nach deren Herstellung bei Vergrößerungen von 25-fach (a) und 175-fach (b) gezeigt. Die Schicht ist sehr homogen und von silbrig-mattem Glanz.

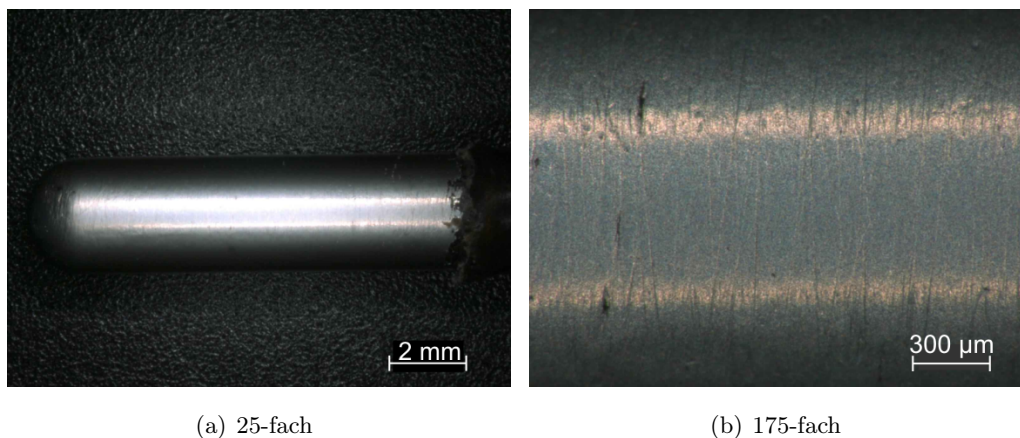
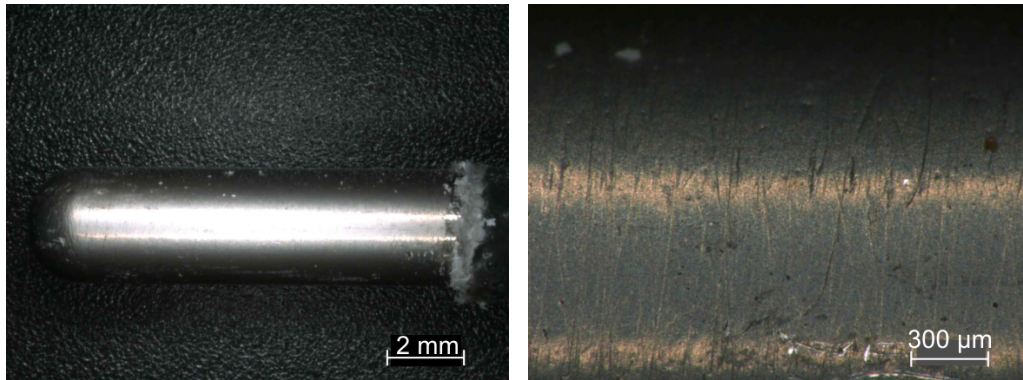


Abbildung 4.26.: Videomikroskopische Aufnahme der galvanisch abgeschiedenen Nickelschicht bei einer 25-fachen (a) und einer 175-fachen (b) Vergrößerung nach deren Herstellung.

Nach der Exposition in H_2O_2 -Dampf sind die Schichten, wie in Abbildung 4.27(a) bei 25-facher Vergrößerung und in Abbildung 4.27(b) bei 175-facher Vergrößerung darge-

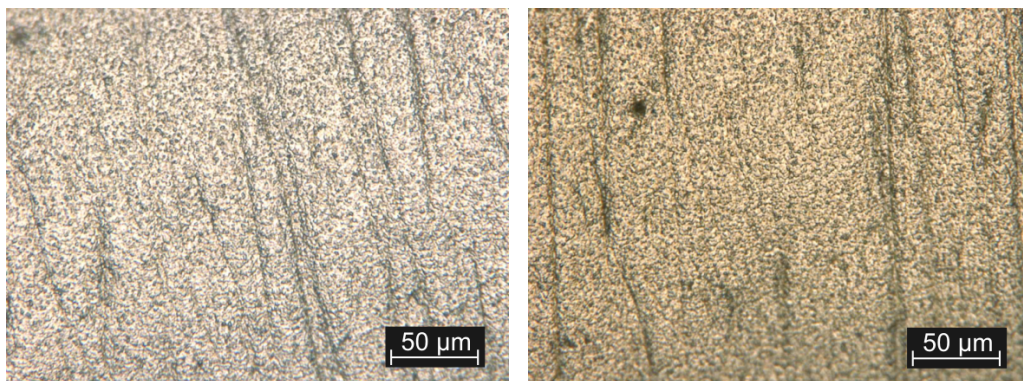
stellt, unverändert zu den Schichten direkt nach deren Herstellung. Selbst bei genauerer Betrachtung (bei 1000-facher Vergrößerung) in Abbildung 4.28(a) vor der Exposition in H_2O_2 und 4.28(b), nach dessen Exposition, fallen außer im Glanz keine Unterschiede auf.



(a) 25-fach

(b) 175-fach

Abbildung 4.27.: Videomikroskopische Aufnahme der galvanisch abgeschiedenen Nickelschicht bei einer 25-fachen (a) und einer 175-fachen (b) Vergrößerung nach deren Vermessung in H_2O_2 -Atmosphäre.



(a) nach Herstellung

(b) nach Vermessung

Abbildung 4.28.: Videomikroskopische Aufnahme der galvanisch abgeschiedenen Nickelschicht bei 1000-facher Vergrößerung nach Herstellung (a) und nach Vermessung (b) in H_2O_2 -Atmosphäre.

4.4.2. Katalysatoren

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Untersuchungen mit den verschiedenen, katalytisch aktiven Materialien vorgestellt.

4.4.2.1. Kupfer: galvanisch

Da Kupfer als hervorragender Katalysator bekannt ist, wurde dieses galvanisch auf der Stahloberfläche der Temperatursensoren aufgebracht und im Gasstrom untersucht. Die Ergebnisse der Charakterisierung dieses Materials wird im nächsten Abschnitt dargelegt.

In Abbildung 4.29 sind die Temperaturverläufe der beiden oben und unten angeordneten, teflonbeschichteten Referenzsensoren und des mittig angeordneten, mit Kupfer beschichteten Testsensors in dem 3-Sensoraufbau, sowie die Dosierung von Wasser und Wasserstoffperoxid einer exemplarischen Messung aufgezeigt. Nach dem Einschalten der Abluft und des Luftstroms am Anfang der Messung wurde die Heizung zum Zeitpunkt $t = 200\text{ s}$ eingeschaltet. Nach ca. 6200 s befindet sich das System im Gleichgewichtszustand und es wurde zum Zeitpunkt $t = 6429\text{ s}$ mit der Dosierung von H_2O_2 begonnen. Die Dosierung erfolgte in $250\text{ }\mu\text{l/s}$ -Schritten von $0\text{ }\mu\text{l/s}$ bis $1000\text{ }\mu\text{l/s}$ über $1100\text{ }\mu\text{l/s}$ und zurück von $1000\text{ }\mu\text{l/s}$ bis $0\text{ }\mu\text{l/s}$ für jeweils 10 min bis zum Zeitpunkt $t = 12101\text{ s}$. Nach weiteren 3700 s befindet sich das System wieder im Gleichgewichtszustand und es wurde zum Zeitpunkt $t = 15800\text{ s}$ mit der gleichzeitigen Dosierung von H_2O_2 und H_2O zu gleichen Teilen begonnen. D.h. es wurden vom Zeitpunkt $t = 15800\text{ s}$ an, für 50 min je $250\text{ }\mu\text{l/s}$, $350\text{ }\mu\text{l/s}$, $500\text{ }\mu\text{l/s}$, $350\text{ }\mu\text{l/s}$ und $250\text{ }\mu\text{l/s}$ H_2O und H_2O_2 dosiert. Anschließend wurde ab $t = 18940\text{ s}$ Wasser in Stufen von $250\text{ }\mu\text{l/s}$, $500\text{ }\mu\text{l/s}$, $1000\text{ }\mu\text{l/s}$ und $750\text{ }\mu\text{l/s}$ für jeweils 10 min dosiert und abschließend zur Reinigung der Anlage nochmals $750\text{ }\mu\text{l/s}$ H_2O_2 zum Luftstrom von $10\text{ m}^3/\text{h}$ zugegeben.

Zur Berechnung des H_2O_2 -konzentrationsabhängigen Temperatursignals über Gleichung (3.47) muss die Hilfsgröße x nach Gleichung (3.45) bestimmt werden. Für diese Messung beträgt sie $29,5\%$ zum Zeitpunkt $t = 6300\text{ s}$, also unmittelbar vor dem Beginn der Dosierung von H_2O_2 . Mittels diesen Faktors kann der auf den exothermen Zerfall des H_2O_2 am mit Kupfer beschichteten Sensor zurückzuführende Messeffekt berechnet werden. Dieser ist zusammen mit der berechneten H_2O_2 -Konzentration in Abbildung 4.30 dargestellt. Bei *keiner* Dosierung von H_2O_2 beträgt der Messeffekt annähernd „Null“, selbst während der Dosierung von H_2O . Bei der Dosierung von H_2O_2 ist zu jedem Zeitpunkt eine erhöhte Temperatur am mit Kupfer beschichteten Sensor festzustellen. Während der Dauer einer Konzentrationsstufe ist in den meisten Fällen eine Drift des Signals zu höheren Werten feststellbar.

Zur Erstellung einer Kalibrierfunktion wurden Messwerte genommen, die unmittelbar vor einem Konzentrationswechsel (nach 10 min einer Dosierung) erreicht wurden. Die resul-

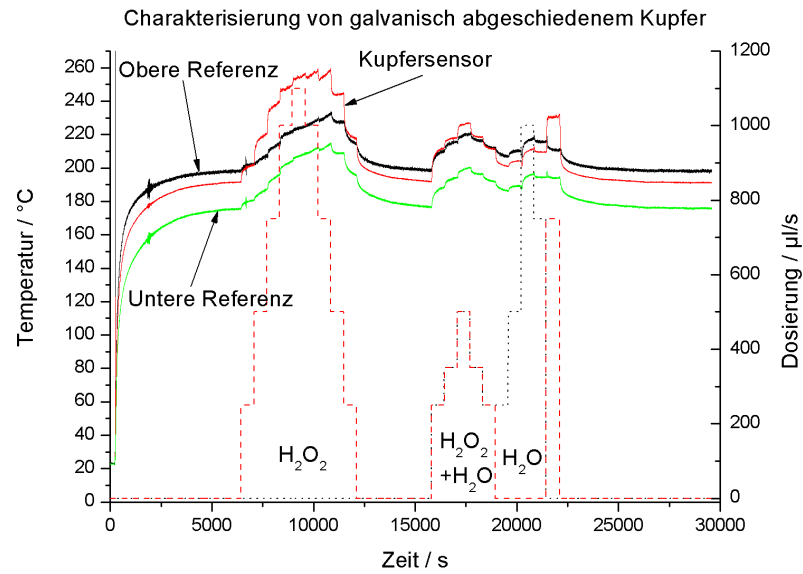


Abbildung 4.29.: Temperaturverlauf zur Charakterisierung einer galvanisch abgeschiedenen Kupferschicht.

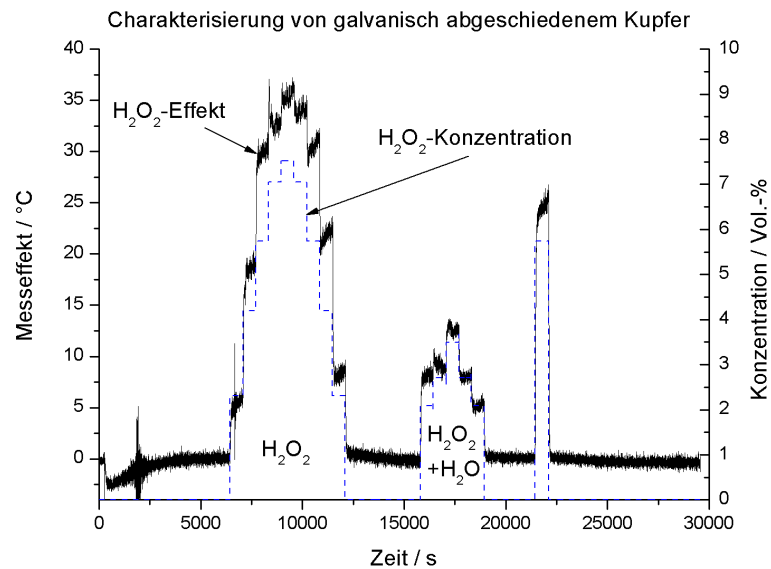


Abbildung 4.30.: Messeffekt zur Charakterisierung einer galvanisch abgeschiedenen Kupferschicht.

tierenden Messpunkte sowie die Kalibriergerade mit deren Gleichung sind in Abbildung 4.31 dargestellt. Die gesondert dargestellten Punkte (offene Dreiecke) wurden bei der

gleichzeitigen Dosierung von H_2O_2 und Wasser erzielt und sind in die Berechnung der Kalibriergeraden mit einbezogen. Die Sensitivität des Sensors mit Kupferschicht beträgt demnach $5,1^\circ\text{C}/\text{Vol.}\%$. Die einzelnen Messpunkte sind mit einer Standardabweichung von $2,7^\circ\text{C}$ um diese Kurve verteilt.

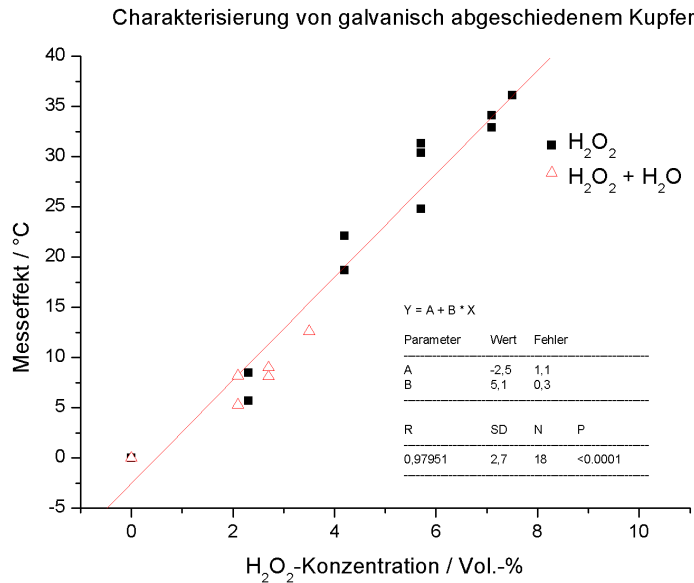


Abbildung 4.31.: Kalibrierpunkte und -gerade zur Charakterisierung einer galvanisch abgeschiedenen Kupferschicht.

In Abbildung 4.32 sind die Kalibrierpunkte von Messungen an zwei aufeinanderfolgenden Tagen dargestellt. Bei den verschiedenen H_2O_2 -Konzentrationen werden an beiden Messtagen ähnliche Messeffekte erzielt.

In einer weiteren Messung wurde derselbe Sensor für längere Zeit in einem nahezu konstanten Konzentrationsbereich von H_2O_2 betrieben. Die Temperaturkurven der Referenzsensoren sowie die Dosierung an H_2O_2 sind in Abbildung 4.33 dargestellt. Zum Zeitpunkt $t = 7500\text{ s}$ wurde die Dosierung von $750\text{ }\mu\text{l/s}$ H_2O_2 für weitere $17\,900\text{ s}$, mit einer zwischenzeitlichen Dosierung von $800\text{ }\mu\text{l/s}$, realisiert. Zuvor befand sich das System im Gleichgewicht und der Hilfsfaktor x konnte nach Gleichung (3.45) zum Zeitpunkt $t = 7500\text{ s}$ zu $38,1\%$ bestimmt werden.

Der Messeffekt errechnet sich nach Gleichung (3.47) und ist in Abbildung 4.34 zusammen mit der eingestellten H_2O_2 -Konzentration aufgetragen. Das Messsignal steigt während der Dosierung von H_2O_2 in den ersten $10\,000\text{ s}$ an und fällt dann erst langsam und später rapide mit bis zu $1,8^\circ\text{C}/\text{min}$ über einen Zeitraum von 15 min ab.

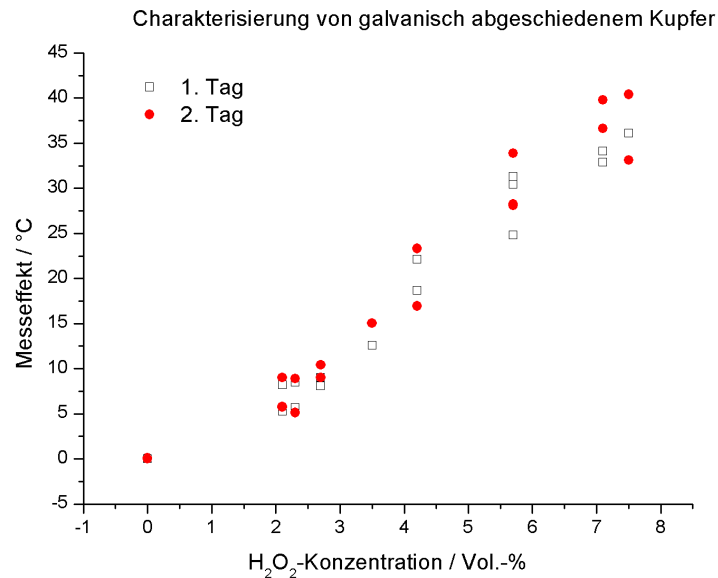


Abbildung 4.32.: Kalibrierpunkte zur Charakterisierung einer galvanisch abgeschiedenen Kupferschicht an zwei aufeinanderfolgenden Tagen.

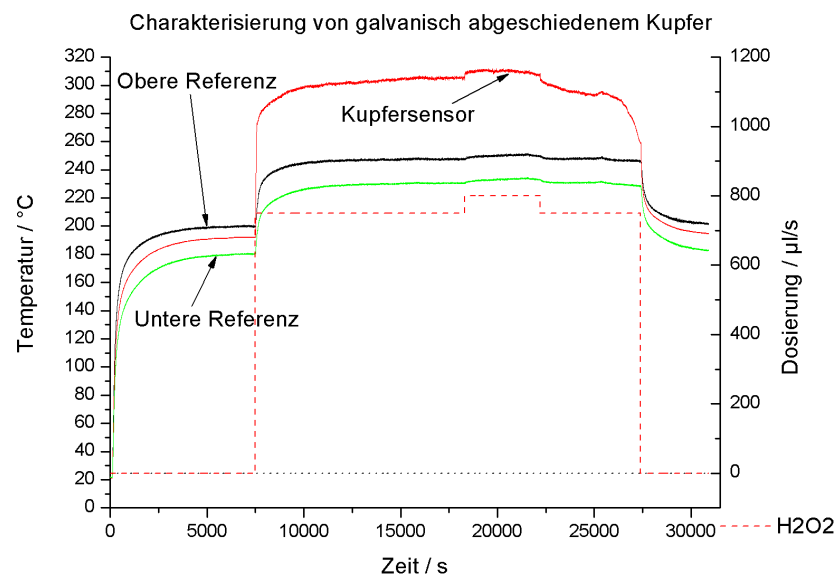


Abbildung 4.33.: Temperaturverlauf zur Charakterisierung einer galvanisch abgeschiedenen Kupferschicht bei fest eingestellter H₂O₂-Konzentration.

In Abbildung 4.35 sind die videomikroskopischen Aufnahmen der Kupferschicht auf dem Stahlsensor mit einer Vergrößerung von 25 (a) und 175 (b) dargestellt. Deutlich ist die

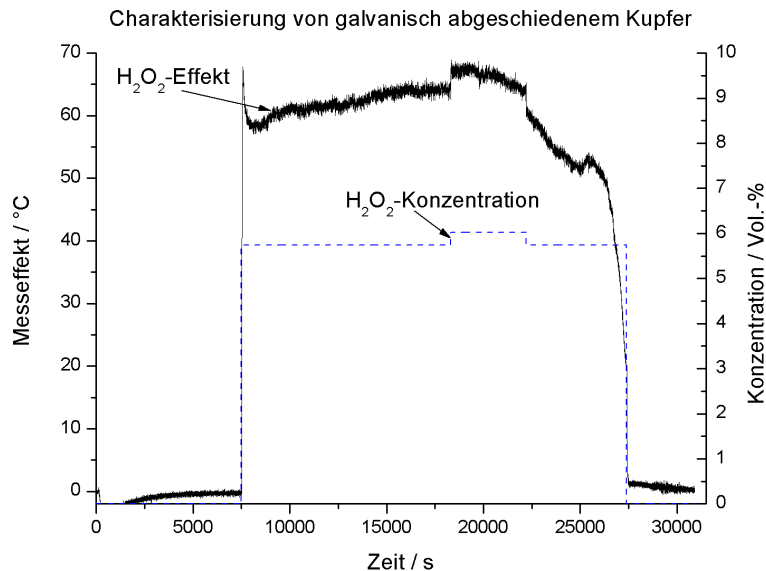
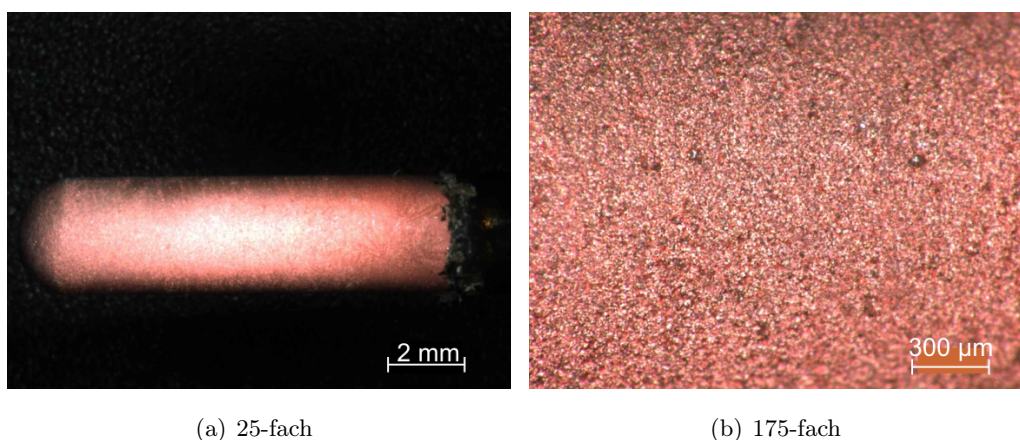


Abbildung 4.34.: Messeffekt aus Abbildung 4.33 zur Charakterisierung einer galvanisch abgeschiedenen Kupferschicht unter „stationären“ Bedingungen.

rötlich-goldene Kupferfärbung der Oberfläche zu erkennen. Insbesondere bei der höheren Vergrößerung von 175-fach erkennt man eine körnige Oberfläche.



(a) 25-fach

(b) 175-fach

Abbildung 4.35.: Videomikroskopische Aufnahme der galvanisch abgeschiedenen Kupferschicht bei einer 25-fachen (a) und 175-fachen (b) Vergrößerung nach deren Herstellung.

In Abbildung 4.36 sind die videomikroskopischen Aufnahmen der Kupferschicht nach deren Verwendung in H_2O_2 -Atmosphäre dargestellt. Die Gesamtzeit, welche der Sensor dem Gasstrom ausgesetzt war, betrug 24 h 11 min. In dieser Zeit war der Sensor für insgesamt 8 h 7 min in H_2O_2 -Atmosphäre. In Abbildung 4.36(a) ist die grau-grün-blau-Färbung der

inhomogenen Oberfläche bei einer 25-fachen Vergrößerung sowie der silbrig durchscheinende Edelstahl zu erkennen. In Abbildung 4.36(b) ist bei einer 175-fachen Vergrößerung eine „Pustelbildung“ zu erkennen. An den Stellen, an denen diese aufgebrochen sind, befindet sich noch die ursprüngliche rötliche Kupferschicht.

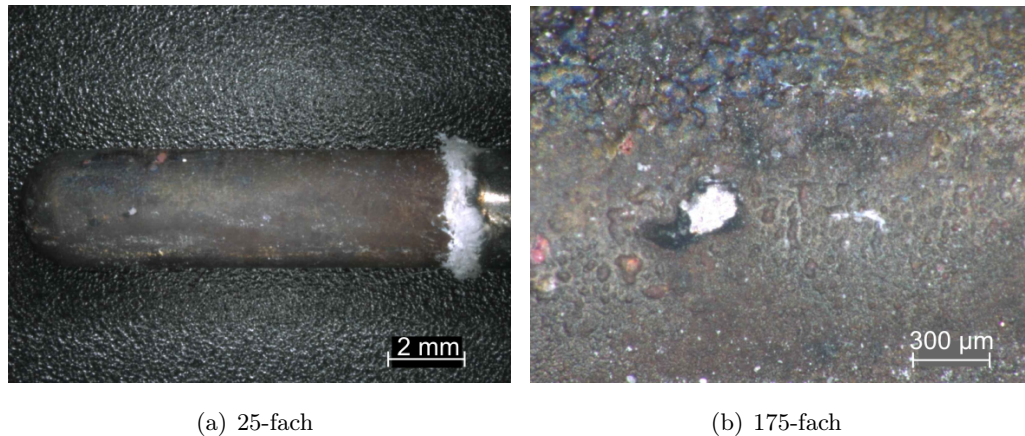


Abbildung 4.36.: Videomikroskopische Aufnahme der galvanisch abgeschiedenen Kupferschicht bei einer 25-fachen (a) und einer 175-fachen (b) Vergrößerung nach deren Vermessung unter H_2O_2 .

4.4.2.2. Kupfer-Nickel: galvanisch

Als weitere Variante wurde galvanisch abgeschiedenes Kupfer-Nickel auf seine Eigenschaften im Gasstrom untersucht. Die Temperaturverläufe der beiden oben und unten positionierten, teflonbeschichteten Referenzsensoren und des dazwischen positionierten, mit Kupfer-Nickel beschichteten Testsensors im 3-Sensoraufbau, sowie die Dosierung von H_2O_2 und H_2O einer exemplarischen Messung zur Charakterisierung der Kupfer-Nickelschicht sind in Abbildung 4.37 dargestellt. Zum Zeitpunkt $t = 7500\text{ s}$ wurde, nachdem das System eingeschwungen war, die Dosierung von 750 µl/s für 4650 s realisiert. Anschließend wurde gewartet, bis das System wieder den eingeschwungenen Zustand erreicht hatte.

Zur Berechnung des Messeffektes nach Gleichung (3.47) wurde zunächst die Hilfsgröße x nach Gleichung (3.45) zum Zeitpunkt $t = 7400\text{ s}$ (System befindet sich im Gleichgewicht) zu $23,6\%$ ermittelt. Der resultierende Messeffekt sowie die berechneten Konzentrationen an H_2O_2 sind in Abbildung 4.38 dargestellt. Zu Beginn der Dosierung von H_2O_2 wird ein sehr starker Messeffekt von ca. 85°C erzielt, der aber danach schnell abfällt. Zum Ende

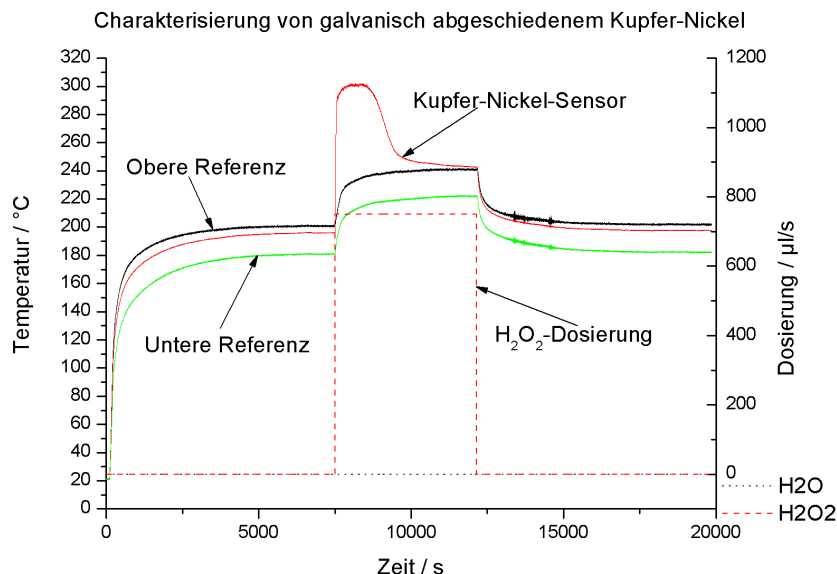


Abbildung 4.37.: Temperaturverlauf einer Messung zur Charakterisierung einer galvanisch abgeschiedenen Kupfer-Nickelschicht.

der Dosierung ($t = 12150\text{s}$) beträgt der Messeffekt lediglich noch $6,4^\circ\text{C}$ mit fallender Tendenz. Bei diesem Material kann somit keine eindeutige Sensitivität gegenüber H_2O_2 ermittelt werden.

In Abbildung 4.39 sind videomikroskopische Aufnahmen der Kupfer-Nickelschicht unmittelbar nach deren Herstellung bei Vergrößerungen von 25-fach (a) und 175-fach (b) gezeigt. Die Schicht ist sehr homogen und von silbrig-mattem Glanz.

Nach der Exposition in H_2O_2 -Dampf erscheinen die Schichten wie in Abbildung 4.40(a) bei 25-facher Vergrößerung und Abbildung 4.40(b) bei 175-facher Vergrößerung dargestellt. Die Schichten weisen eine starke Grünfärbung auf und der Stahlmantel des Temperatursensors schimmert an einigen Stellen hindurch.

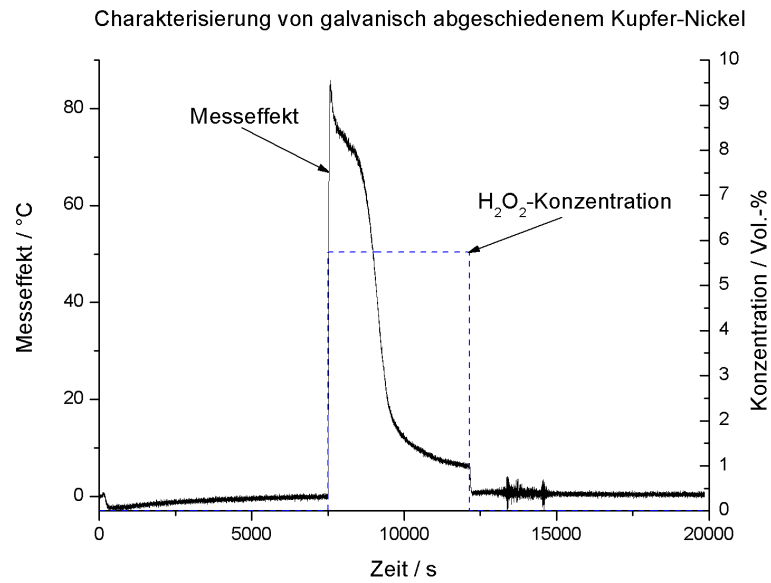


Abbildung 4.38.: Messeffekt und eingestellte Konzentrationen von H₂O₂ zur Charakterisierung einer galvanisch abgeschiedenen Kupfer-Nickelschicht.

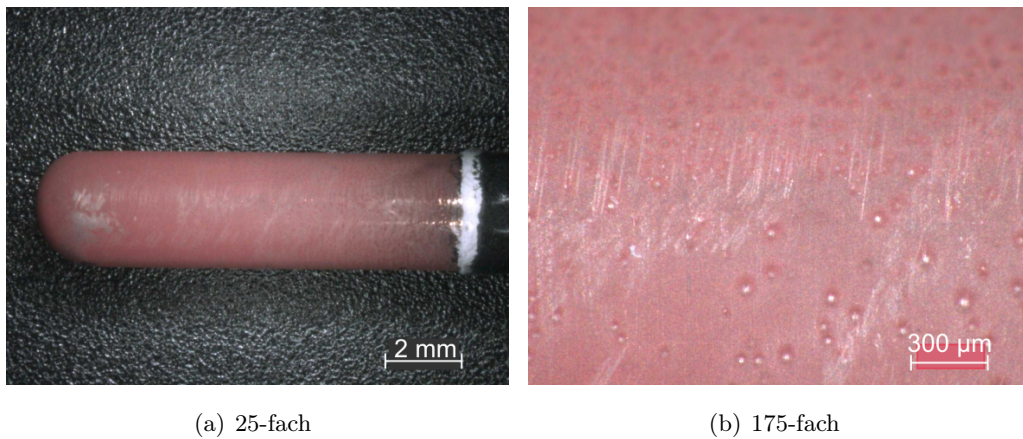


Abbildung 4.39.: Videomikroskopische Aufnahme der galvanisch abgeschiedenen Kupfer-Nickelschicht bei einer 25-fachen (a) und einer 175-fachen (b) Vergrößerung nach deren Herstellung.

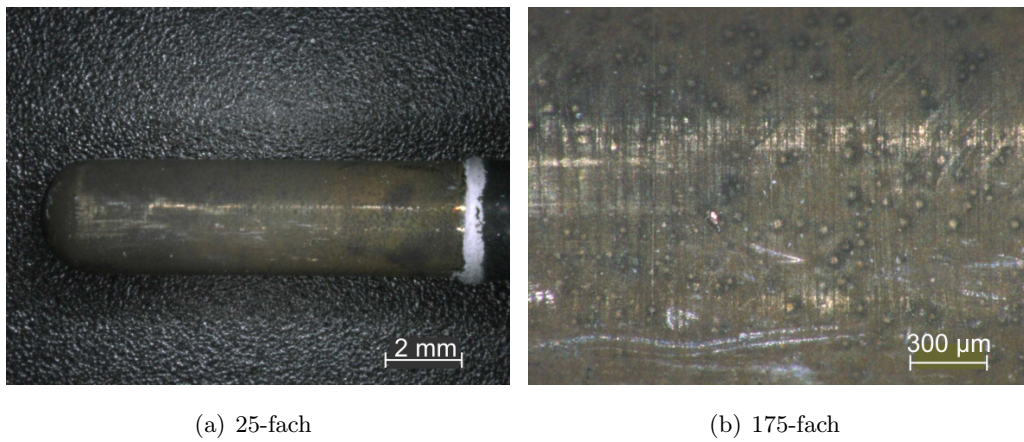


Abbildung 4.40.: Videomikroskopische Aufnahme der galvanisch abgeschiedenen Kupfer-Nickelschicht bei einer 25-fachen (a) und einer 175-fachen (b) Vergrößerung nach deren Vermessung in H_2O_2 -Atmosphäre.

4.4.2.3. Manganoxid: galvanisch

Manganoxid wurde auf zwei verschiedene Weisen auf den Stahlummantelungen der Pt100-Temperatursensoren aufgebracht: chemisch und galvanisch. In diesem Abschnitt werden die mit den galvanisch hergestellten Manganoxidschichten erzielten Ergebnisse gezeigt. In Abbildung 4.41 sind die aufgenommenen Temperaturen der beiden teflonbeschichteten Referenzsensoren und des manganoxidbeschichteten Testensors im 3-Sensoraufbau, sowie die dosierten Mengen an H_2O_2 und H_2O dargestellt. Zu Beginn der Messung beträgt die Temperatur an allen drei Sensoren $21,4^\circ\text{C}$ und die Aufheizphase bis zur ersten Dosierung dauert 6724 s. Ab dem Zeitpunkt $t = 6724\text{ s}$ wird die Dosierung von H_2O_2 zum Gasstrom von $10\text{ m}^3/\text{h}$, beginnend bei $250\text{ }\mu\text{l/s}$ in $250\text{ }\mu\text{l/s}$ -Schritten auf $1000\text{ }\mu\text{l/s}$ und $1100\text{ }\mu\text{l/s}$ zurück auf $250\text{ }\mu\text{l/s}$ durchgeführt. Jede Dosierungsstufe dauerte 10 min. Ab dem Zeitpunkt $t = 12176\text{ s}$ wurde bis zum Beginn der gleichzeitigen Dosierung von H_2O und H_2O_2 ($t = 14109\text{ s}$) keine Dosierung vollzogen. Die Dosierung von H_2O und H_2O_2 zu gleichen Teilen wurde in Dosierungsstufen von 250 , 350 und $500\text{ }\mu\text{l/s}$ auf- und absteigend für jeweils 10 min realisiert, was einer jeweiligen Gesamtdosierungsmenge von 500 , 700 und $1000\text{ }\mu\text{l/s}$ entspricht. Beginnend mit dem Zeitpunkt $t = 17147\text{ s}$ wurde die Dosierung von Wasser in Stufen von 250 , 500 , 1000 und $750\text{ }\mu\text{l/s}$ für jeweils 10 min vollzogen und anschließend wurden nochmals $750\text{ }\mu\text{l/s}$ H_2O_2 zur Reinigung der Anlage für 10 min zudosiert. Abschließend wurde bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustands (Abbruch der Messung) keine Dosierung realisiert. Im Bereich von 18344 s bis 18494 s sind in den Temperaturkurven Ausreißer zu erkennen, die auf elektromagnetische Störungen zurückzuführen sind, jedoch keinen Einfluss auf die Auswertung der übrigen Messdaten haben.

Die Berechnung der durch den katalytischen Zerfall hervorgerufenen Temperaturerhöhung am mit Mangan beschichteten Sensor erfolgt über die Hilfsgröße x , welche die Temperatur des mittleren Sensors bezogen auf den oberen und unteren Referenzsensor in Prozent (%) angibt und nach Gleichung (3.45) berechnet wird. Die Hilfsgröße x wurde zum Zeitpunkt $t = 6680\text{ s}$ zu $45,0\%$ bestimmt. Über diesen Wert kann aus den Temperaturen des oberen und unteren Referenzsensors die Temperatur des mittleren, mit Manganoxid beschichteten, Sensors berechnet werden, die er aufweisen würde, wenn keine katalytische Reaktion an ihm stattfindet. Über Gleichung (3.47) kann unmittelbar auf die durch den katalytischen und exothermen Zerfall von H_2O_2 hervorgerufene Temperaturerhöhung am, mit Mangan beschichteten Sensor geschlossen werden. Dieser Temperaturverlauf sowie die berechneten H_2O_2 -Konzentrationen sind in Abbildung 4.42 dargestellt.

Bei der Aufwärtsdosierung von H_2O_2 sind keine eindeutigen Stufen zu erkennen. Bei

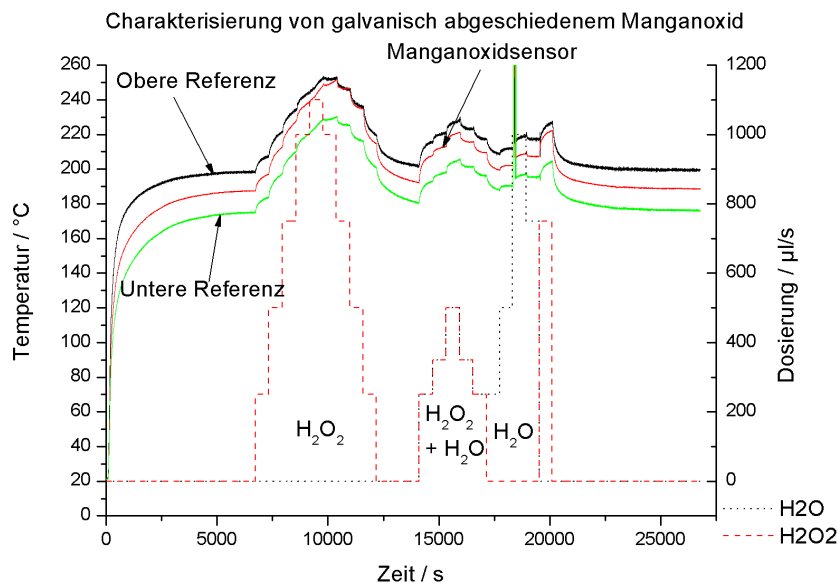


Abbildung 4.41.: Rohdaten einer Messung zur Charakterisierung einer galvanisch abgeschiedenen Manganoxidschicht.

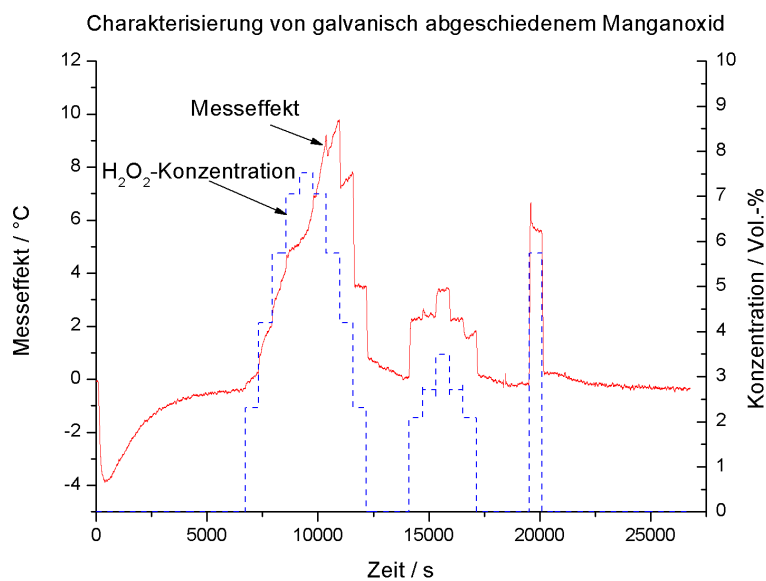


Abbildung 4.42.: Temperaturerhöhung am, mit Mangan beschichteten Sensor, verursacht durch den katalytischen, exothermen Zerfall des H₂O₂.

der Abwärtsdosierung und allen weiteren Dosierungen von H₂O₂ und Gemischen mit Wasser sind jedoch eindeutige Temperaturstufen vorhanden. Die bei den verschiedenen

Konzentrationen erreichten, mittleren Temperaturen sind in Abbildung 4.43 über der Konzentration an H_2O_2 aufgetragen. Als „offene Dreiecke“ sind solche Werte dargestellt, bei denen gleichzeitig Wasser und H_2O_2 dosiert wurden. Die mittlere Sensitivität bei dieser Messung beträgt $1,2^\circ\text{C}/\text{Vol.}\%$. Die Kalibrierpunkte sind mit einer Standardabweichung von $1,2^\circ\text{C}$ um die Kalibriergerade verteilt.

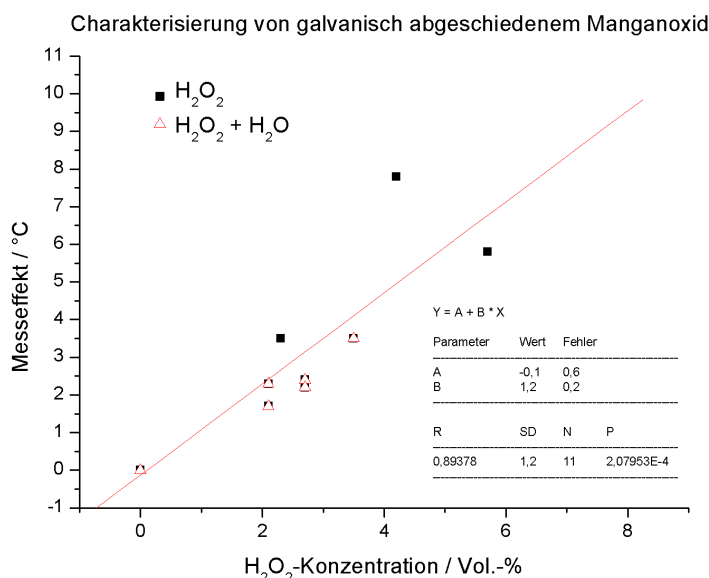


Abbildung 4.43.: Kalibrierpunkte und -gerade zur Charakterisierung des galvanisch abgeschiedenen Manganoxids.

In Abbildung 4.44 sind die Messpunkte aus drei verschiedenen Messreihen von Werten, bei denen sich ein Plateaubereich ausbildete, gegenübergestellt. Die Werte, bei denen lediglich H_2O_2 dosiert wurde (keine zusätzliche Dosierung von H_2O), sind im Diagramm gekennzeichnet.

In Abbildung 4.45 ist eine 3D-videomikroskopische Aufnahme der galvanisch abgeschiedenen Manganoxidschicht unmittelbar nach deren Herstellung mit einer 175-fachen Vergrößerung gezeigt. Die Schicht ist homogen und besteht aus Inseln (Körnern) mit einem Durchmesser von ca. $10\text{--}60\text{ }\mu\text{m}$. An wenigen Stellen ist die dünn bedeckte Edelstahlmantelung zu erkennen (Gold schimmernd).

Nach drei Tagen unter Testbedingungen (H_2O_2 : 7 h 50 min, H_2O : 1 h 30 min, Heißluft: ca. 10 h) wurden weitere 3D-videomikroskopische Aufnahmen angefertigt. In Abbildung 4.46(a) ist ein Teil der Oberseite des Sensors abgebildet. Zu erkennen sind schwarze und Gold schimmernde Stellen sowie weiße Partikel auf der schwarzen Manganoxidschicht.

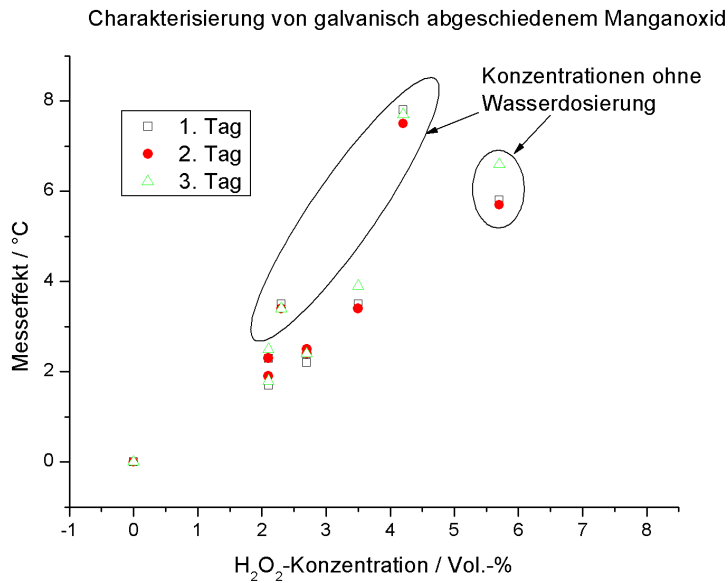


Abbildung 4.44.: Messpunkte aus drei Messreihen des mit Manganoxid beschichteten Sensors.

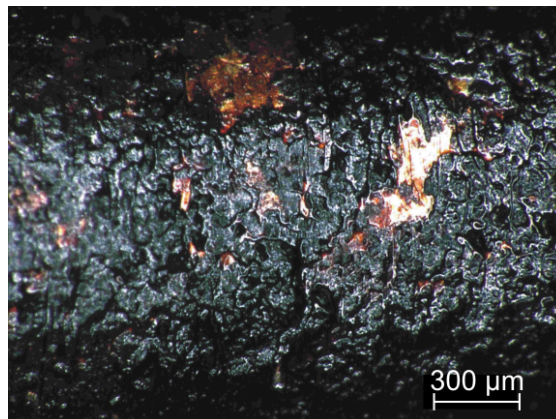


Abbildung 4.45.: 3D-videomikroskopische Aufnahme der galvanisch abgeschiedenen Manganoxidschicht bei einer 175-fachen Vergrößerung.

In Abbildung 4.46(b) ist ein Teil der Unterseite des Sensors bei gleicher Vergrößerung dargestellt. Es sind deutlich die schwarzen Inseln aus Manganoxid, sowie die Gold schimmernden Bereiche der Edelstahloberfläche zu erkennen. Im Gegensatz zu der Oberseite sind jedoch wesentlich weniger weiße Partikel vorhanden.

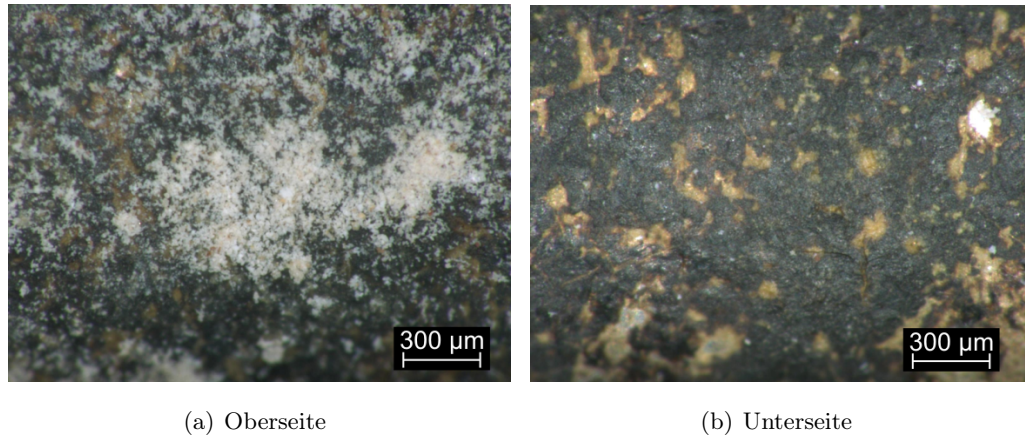


Abbildung 4.46.: 3D-videomikroskopische Aufnahme der galvanisch abgeschiedenen Manganoxidschicht bei einer 175-fachen Vergrößerung nach drei Tagen Testbedingungen.

4.4.2.4. Manganoxid: galvanisch mit Wärmebehandlung

In der Literatur wird beschrieben, dass bei Temperaturen ab 450°C Mn_2O_3 in MnO_2 umgewandelt wird. Um eine Umwandlung der prozessierten Schichten zu erreichen, wurde die galvanisch abgeschiedene Schicht (10 min bei 1800 mV in Mn_2SO_4 -Lösung) für 10 min bei 450°C im Ofen wärmebehandelt. In Abbildung 4.47 sind die Temperaturverläufe der beiden teflonbeschichteten Referenzsensoren und des manganbeschichteten (galvanisch), wärmebehandelten Sensors im 3-Sensoraufbau bei verschiedenen Dosierungen als exemplarische Messung dargestellt. Zum Zeitpunkt $t = 4667\text{ s}$ befindet sich das System im temperaturstabilen Zustand und die Dosierungen von H_2O_2 in 250 µl/s-Stufen von 250 µl/s bis 1000 µl/s über 1100 µl/s und abwärts von 1000 µl/s bis 250 µl/s wurden realisiert. Jede Dosierung wurde dabei für 10 min eingestellt. Bei $t = 12751\text{ s}$ wurde die gleichzeitige Dosierung von H_2O_2 und H_2O mit jeweils 250, 350, 500, 350 und 250 µl/s bis $t = 16005\text{ s}$ realisiert. Im Anschluss daran wurde nur Wasser in Dosierungen von 250, 500, 1000 und 750 µl/s zugegeben. Danach wurde zur Reinigung der Anlage für 10 min 750 µl/s H_2O_2 zudosiert.

Aus den Temperaturverläufen der beiden Referenzsensoren lässt sich über die Hilfsgröße x , die nach Gleichung (3.45) bestimmt wird, die Temperatur des mittleren, aktiven Sensors ermitteln, die er messen würde ohne exothermen Zerfall des H_2O_2 an seiner Oberfläche. Dieser Wert wurde zum Zeitpunkt $t = 4618\text{ s}$ mit 41,9% bestimmt. Nach Gleichung (3.47) berechnet sich der auf den katalytischen, exothermen Zerfall zurückzuführende Temperatureffekt aus der Differenz der Gesamttemperatur und der Temperatur

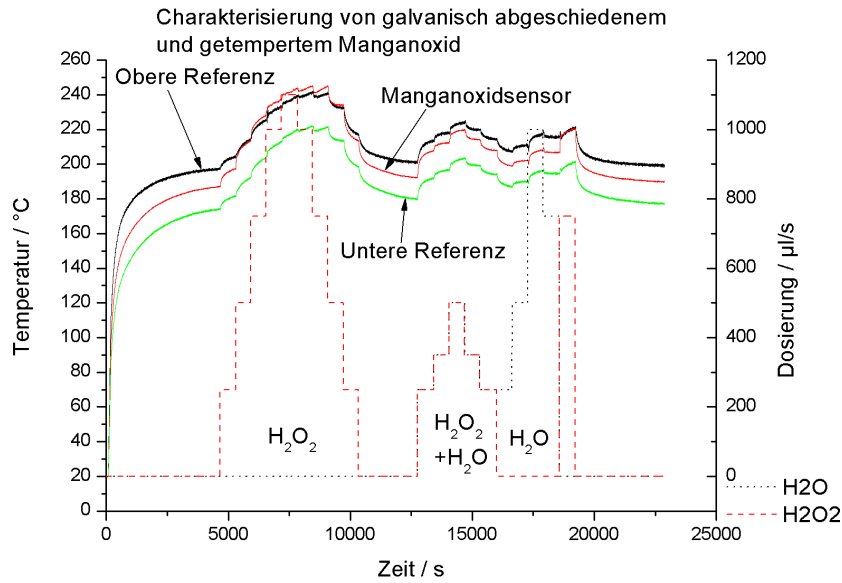


Abbildung 4.47.: Temperaturverlauf einer Messung zur Charakterisierung von wärmebehandeltem, galvanisch abgeschiedenem Manganoxid.

ohne katalytischen Effekt. In Abbildung 4.48 sind der resultierende Messeffekt und die jeweiligen H_2O_2 -Konzentrationen aufgetragen.

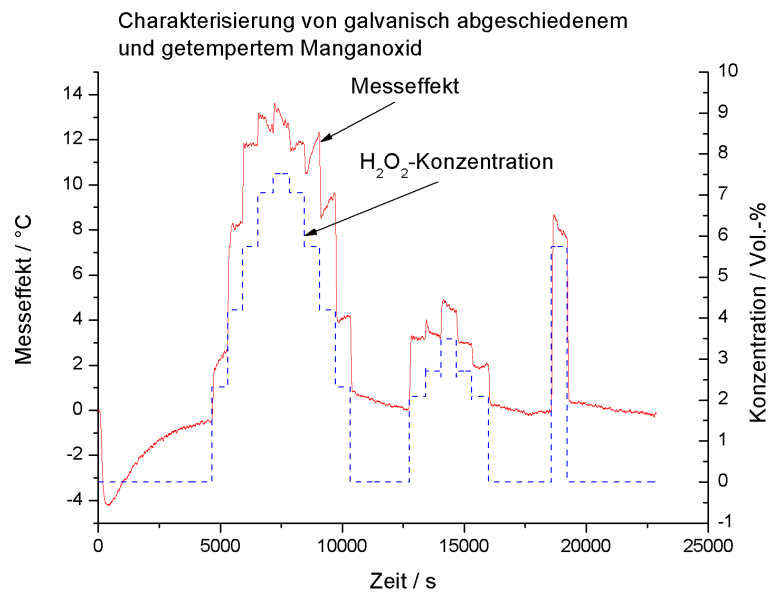


Abbildung 4.48.: Messeffekt und zugehörige H_2O_2 -Konzentrationen einer Messung mit thermisch behandeltem, galvanisch abgeschiedenem Manganoxid.

In Abbildung 4.49 sind die resultierenden, auf den exothermen Zerfall des H_2O_2 zurückzuführenden Messeffekte am manganoxidbeschichteten Sensor bei den jeweiligen H_2O_2 -Konzentrationen aufgetragen. Als Werte wurden nur solche ausgewählt, bei denen sich Plateaubereiche während der Messung ausgebildet hatten. Die mittlere Sensitivität während dieser Messung beträgt $1,9^\circ\text{C}/\text{Vol.}\%$ und die Kalibrierpunkte sind mit einer Standardabweichung von $1,2^\circ\text{C}$ um die Kalibriergerade verteilt.

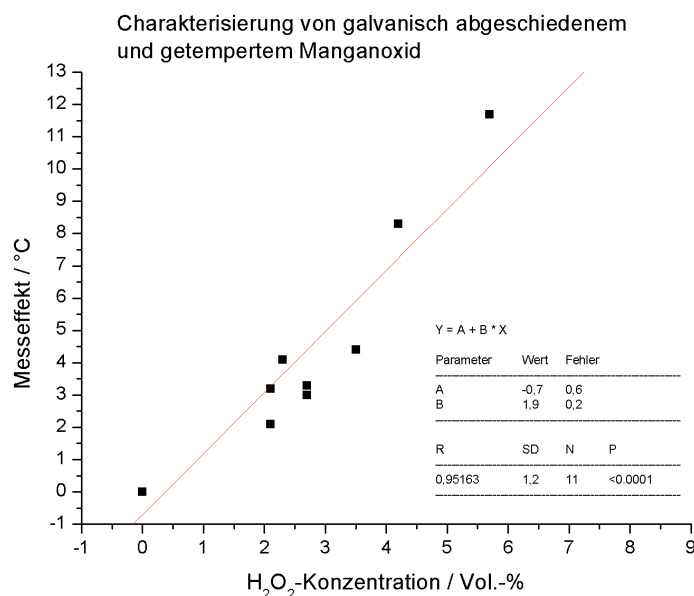


Abbildung 4.49.: Kalibriergerade einer Messreihe des mit Manganoxid beschichteten, wärmebehandelten Sensors.

Die Messpunkte, bei denen sich ein Plateauwert ausgebildet hat, sind von zwei Messtagen in Abbildung 4.50 aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass sämtliche Messwerte des zweiten Tages unterhalb derer des ersten Tages liegen.

In Abbildung 4.51 sind videomikroskopische Aufnahmen bei 175-facher Vergrößerung der galvanisch abgeschiedenen Manganoxidschicht dargestellt. In Abbildung 4.51(a) ist eine Aufnahme der Schicht vor dem Temperprozess zu erkennen. Die Schicht weist auf großen Gebieten eine Schwarzfärbung auf, während wenige Stellen gold-glänzend erscheinen. Nach dem Tempervorgang (s. Abbildung 4.51(b)) ist die zuvor geschlossene, schwarze Schicht porös und von „freien“, gold-glänzenden Stellen durchsetzt.

In Abbildung 4.52 sind Aufnahmen bei einer 175-fachen Vergrößerung der Ober- und Unterseite des Sensors dargestellt, nachdem sich dieser für insgesamt 13 h im Gasstrom, und davon 5 h und 30 min in H_2O_2 -Atmosphäre, befand. Auf der Oberseite (Abbildung

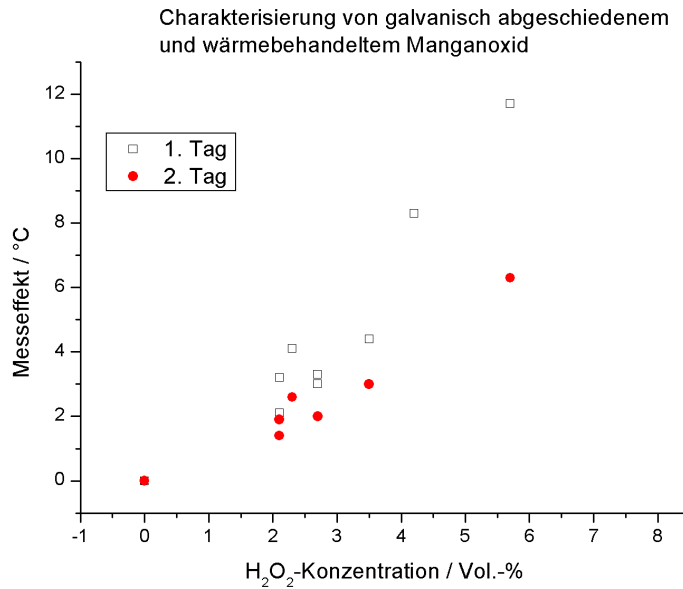


Abbildung 4.50.: Messpunkte zweier Messreihen des mit Manganoxid beschichteten, wärmebehandelten Sensors.

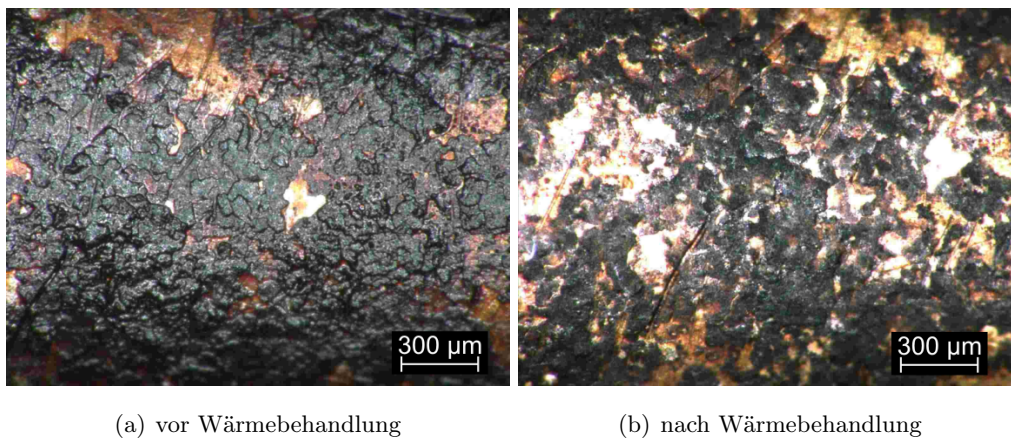
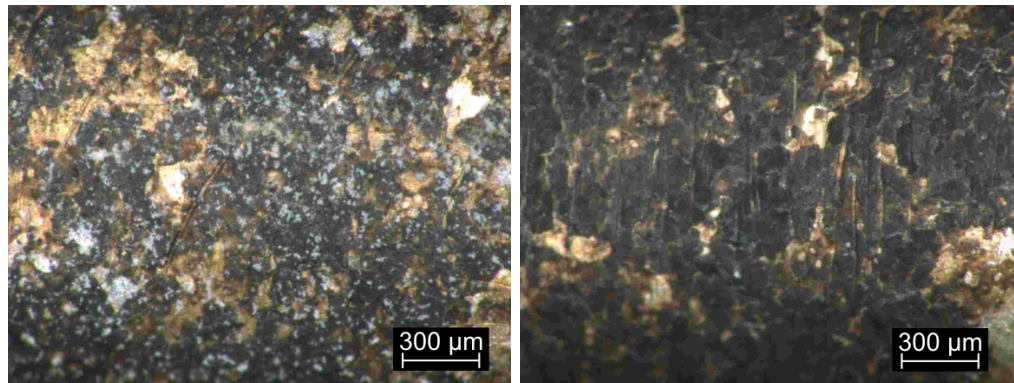


Abbildung 4.51.: 3D-videomikroskopische Aufnahme der galvanisch abgeschiedenen Manganoxidschicht vor (a) und nach (b) der Wärmebehandlung bei 175-facher Vergrößerung.

4.52(a)) sind weiße Stellen zu erkennen, analog zu dem nicht thermisch nachbehandelten Sensor mit Manganoxid (s. Abbildung 4.46). Die Unterseite hingegen (s. Abbildung 4.52(b)) scheint unverändert zu den Abbildungen unmittelbar nach deren Herstellung (Abbildung 4.51).



(a) Oberseite

(b) Unterseite

Abbildung 4.52.: 3D-videomikroskopische Aufnahme der galvanisch abgeschiedenen Manganoxidschicht nach zwei Tagen unter Testbedingungen bei 175-facher Vergrößerung.

4.4.2.5. Manganoxid: chemisch

Als weitere Variante wurde die Abscheidung von Manganoxid über HMnO_4 (Mangansäure) gewählt. Die so hergestellte Schicht wurde im Ofen wärmebehandelt. Exemplarische Ergebnisse dieser Schicht werden in diesem Abschnitt vorgestellt. In Abbildung 4.53 sind die Temperaturverläufe der beiden oben und unten angeordneten, teflonbeschichteten Referenzsensoren und des dazwischen angeordneten, manganoxidbeschichteten, aktiven Sensors im 3-Sensoraufbau, sowie die Dosierung von H_2O_2 (gestrichelt) und H_2O (gepunktet) dargestellt. In den Temperaturverläufen sind im Zeitraum von $t = 10\,468\text{ s}$ bis $16\,744\text{ s}$ elektromagnetische Störungen zu erkennen, die jedoch nicht die Auswertbarkeit der Messkurven beeinflussen, da sich diese proportional über die Messsignale überlagern. Nach der Aufheizphase bis $t = 6102\text{ s}$ wurde die Dosierung von H_2O_2 mit 250 µl/s in 250 µl/s -Schritten bis 1000 µl/s über 1100 µl/s und 1000 µl/s bis 250 µl/s für jeweils 10 min realisiert. Anschliessend wurde vom Zeitpunkt $t = 11\,592\text{ s}$ bis zum Zeitpunkt $t = 14\,103\text{ s}$ *keine* weitere Dosierung durchgeführt und gewartet, bis das System einen Gleichgewichtszustand erreichte. Danach wurde bis zum Zeitpunkt $t = 17\,165\text{ s}$ zu gleichen Teilen H_2O_2 und H_2O in Stufen von je 250 µl/s über 350 µl/s , 500 µl/s , 350 µl/s und 250 µl/s für jeweils 10 min dosiert. Der Messzyklus schließt mit der jeweils 10 min ütigen Dosierung von 250 µl/s , 500 µl/s , 1000 µl/s und 750 µl/s H_2O und der Dosierung von 750 µl/s H_2O_2 zur Reinigung des Systems ab.

Zur Berechnung der H_2O_2 -zerfallsunabhängigen Temperatur am mit Manganoxid beschichteten Sensor nach Gleichung (3.47), muss die Hilfsgrösse x nach Gleichung (3.45)

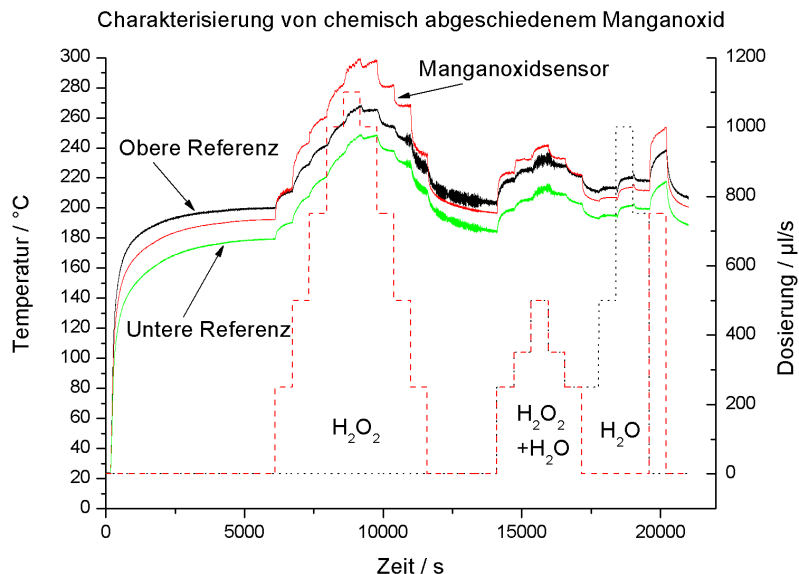


Abbildung 4.53.: Temperaturkurven zur Charakterisierung von chemisch abgeschiedenem Manganoxid.

berechnet werden. Im eingeschwungenen Zustand beträgt diese Grösse 36,9%. Der auf den exothermen Zerfall am mit Manganoxid beschichteten Sensor hervorgerufene Messeffekt sowie die Glättung über 50 Punkte und die im Gas vorliegende H_2O_2 -Konzentration ist in Abbildung 4.54 gezeigt.

Bei jeder Dosierung wurde nach 10 min ein Messwert ausgewählt, um eine Kalibrierfunktion aufzustellen. Die einzelnen Konzentrationen mit den zugehörigen Temperaturen sind graphisch zusammen mit der Kalibriergerade in Abbildung 4.55 gezeigt. Die Messwerte, welche bei der gleichzeitigen Dosierung von gleichen Teilen H_2O_2 und H_2O erreicht wurden, sind in der Abbildung als offene Dreiecke dargestellt. Die mittlere Sensitivität über alle Messpunkte beträgt hier $5,1\text{ }^\circ\text{C}/\text{Vol.}\%$ und die Standardabweichung, mit der die Messpunkte um die Gerade verteilt sind, beträgt $3,0\text{ }^\circ\text{C}$.

Die Messwerte, welche mit chemisch abgeschiedenem Manganoxid an zwei Messtagen erzielt wurden, finden sich in Abbildung 4.56. Der komplette Konzentrationsbereich wurde am ersten Tag und ein kleiner Bereich am zweiten Tag untersucht.

Abbildung 4.57 zeigt die Aufnahme einer chemisch abgeschiedenen Manganoxidschicht unmittelbar nach deren Herstellung. Die Schicht wurde bei $180\text{ }^\circ\text{C}$ abgeschieden und für

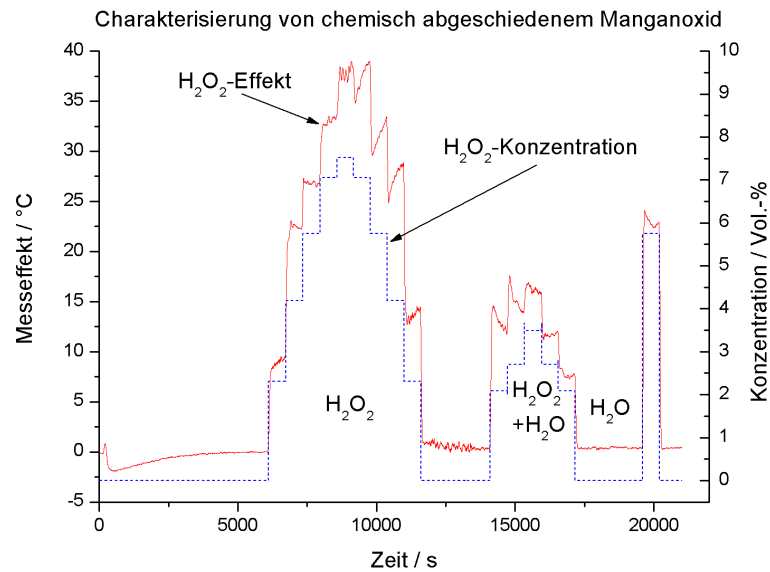


Abbildung 4.54.: Auf den katalytischen Zerfall von H_2O_2 zurückzuführende Temperaturerhöhung am mit chemisch abgeschiedenem Manganoxid beschichteten Temperatursensor.

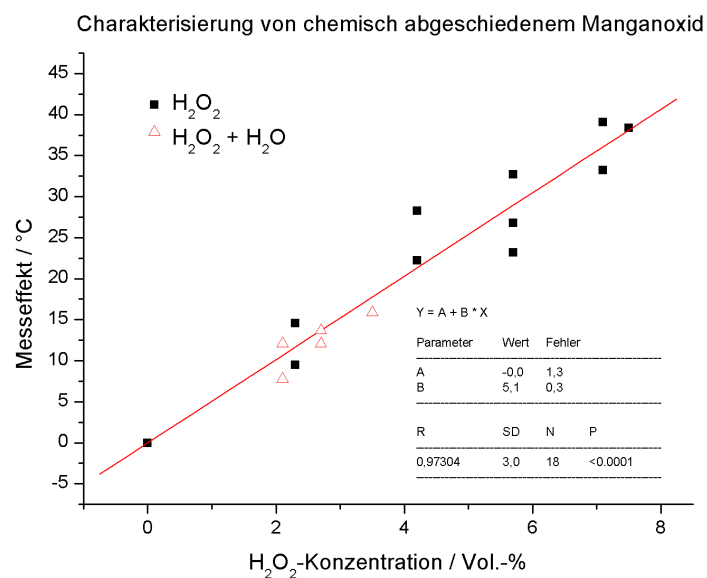


Abbildung 4.55.: Messpunkte und linearer Fit der Messung eines mit Manganoxid beschichteten Temperatursensors.

2 h bei 420 °C getempert. Die so hergestellte Schicht erscheint braun-grünlich auf dem stahlummantelten Pt100.

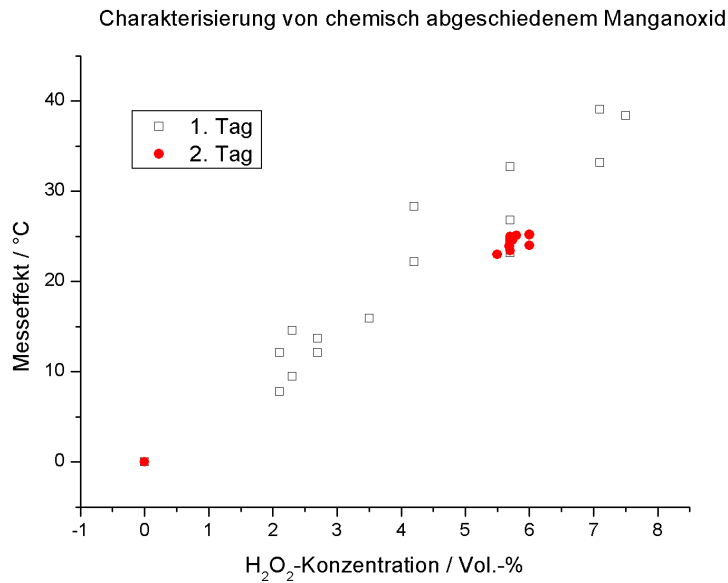


Abbildung 4.56.: Messwerte zweier Messreihen mit chemisch abgeschiedenem Manganoxid.

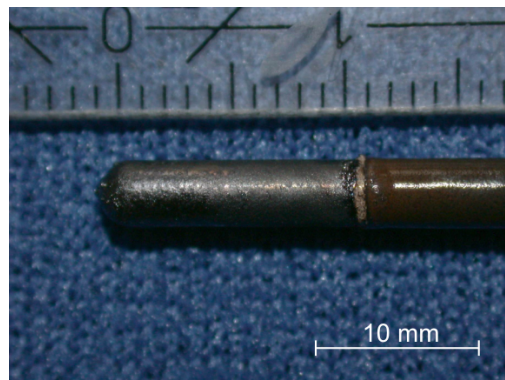
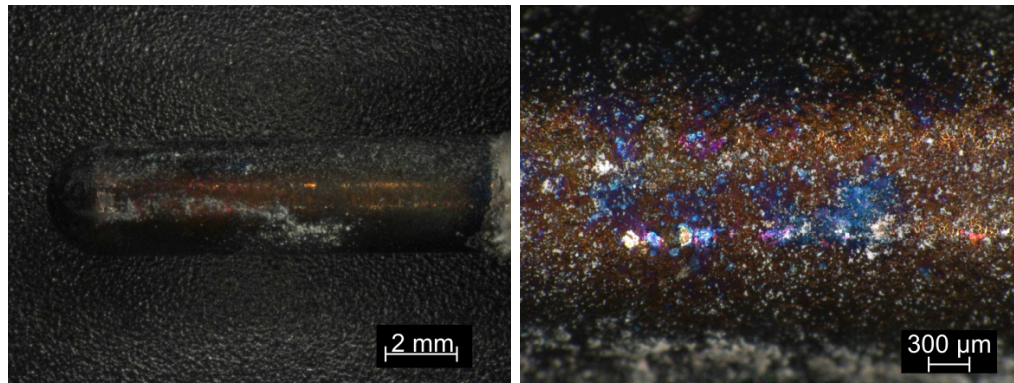


Abbildung 4.57.: Videomikroskopische Aufnahme des Manganoxids unmittelbar nach dessen Herstellung.

In Abbildung 4.58 sind videomikroskopische Aufnahmen des Sensors nach 23 h und 10 min im Gasstrom, darunter 14 h unter H₂O₂-Atmosphäre, abgebildet.

Zum Vergleich der Auswirkungen des Sterilisationsgases auf verschiedene Bereiche des Sensors, sind in Abbildung 4.59 die 50-fache Vergrößerung der Ober- und Unterseite des Sensors gezeigt. Deutlich sind farbliche Veränderungen des Materials zum Zustand unmittelbar nach dessen Herstellung (Abbildung 4.57) zu bemerken. Teilweise ist die Schicht

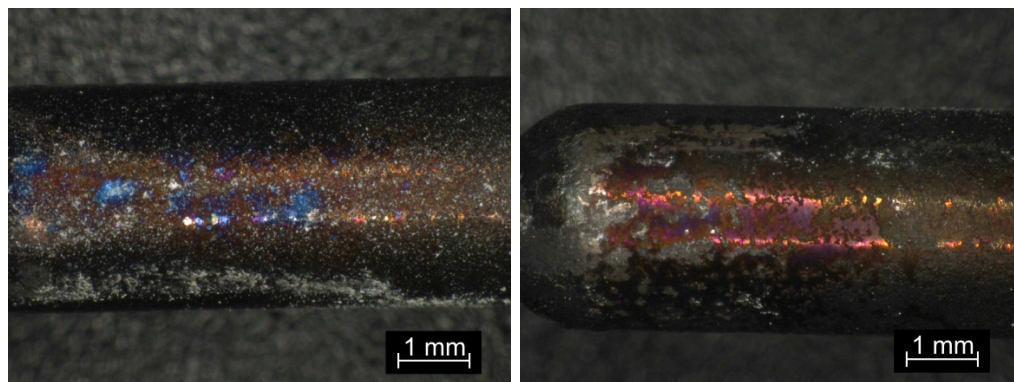


(a) 25-fach

(b) 175-fach

Abbildung 4.58.: 3D-videomikroskopische Aufnahme des Manganoxids, bei 25-facher (a) und 100-facher (b) Vergrößerung nach dessen Vermessung in H_2O_2 -Atmosphäre.

gänzlich vom Sensor abgelöst (silbrige Stellen) und weisse Rückstände sind insbesondere auf der Oberseite des Sensors zu erkennen.



(a) Oberseite

(b) Unterseite

Abbildung 4.59.: Videomikroskopische Aufnahme der chemisch abgeschiedenen Manganoxidschicht nach zwei Messtagen unter Testbedingungen bei 50-facher Vergrößerung.

4.4.2.6. Manganoxid: chemisch in Teflon

Als weitere Variante wurde zuvor chemisch hergestelltes Manganoxid pulverisiert, und in Teflon gebunden, auf den Sensor aufgebracht.

In Abbildung 4.60 sind die Temperaturkurven der beiden oben und unten angeordneten, teflonbeschichteten Referenzsensoren und des mittleren, mit in Teflon gebundenem Man-

ganoxid, beschichteten Sensors im 3-Sensoraufbau, sowie die Dosierungen von H_2O_2 und Wasser einer exemplarischen Messung dargestellt. Das System befindet sich ab dem Zeitpunkt $t = 5700\text{ s}$ im thermodynamischen Gleichgewicht; ab hier sind die Temperaturen an den Sensoren konstant. Zum Zeitpunkt $t = 6400\text{ s}$ wurde mit der Dosierung von H_2O_2 begonnen. Zunächst wurden für insgesamt 1100 s $250\text{ }\mu\text{l/s}$ und $500\text{ }\mu\text{l/s}$ dosiert und anschließend für jeweils 10 min Dosierungen von $250\text{ }\mu\text{l/s}$ bis $1000\text{ }\mu\text{l/s}$ in $250\text{ }\mu\text{l/s}$ -Schritten über $1100\text{ }\mu\text{l/s}$ und zurück von $1000\text{ }\mu\text{l/s}$ in $250\text{ }\mu\text{l/s}$ -Schritten bis $0\text{ }\mu\text{l/s}$ realisiert. Nachdem sich das System zum Zeitpunkt $t = 18900\text{ s}$ wieder im Gleichgewicht befand, wurden für jeweils 10 min zu gleichen Teilen H_2O_2 und H_2O in Stufen von $250\text{ }\mu\text{l/s}$, $350\text{ }\mu\text{l/s}$, $500\text{ }\mu\text{l/s}$, $350\text{ }\mu\text{l/s}$ und $250\text{ }\mu\text{l/s}$ zudosiert. Anschließend wurden verschiedene Dosierungen Wasser realisiert ($250\text{ }\mu\text{l/s}$, $500\text{ }\mu\text{l/s}$, $1000\text{ }\mu\text{l/s}$ und $750\text{ }\mu\text{l/s}$) und abschließend zur Reinigung des Systems $750\text{ }\mu\text{l/s}$ H_2O_2 dosiert.

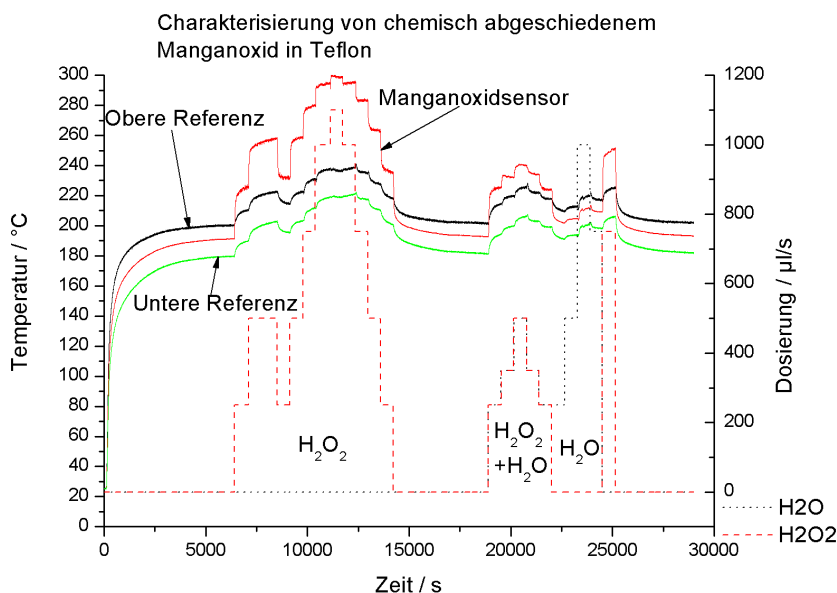


Abbildung 4.60.: Temperaturkurven zur Charakterisierung von chemisch abgeschiedenem Manganoxid in Teflon.

Zum Zeitpunkt $t = 6400\text{ s}$ beträgt x hier $42,7\%$. In Abbildung 4.61 ist der Messeffekt sowie die jeweils erreichte H_2O_2 -Konzentration aufgetragen.

Zur Bestimmung einer Kalibrierfunktion wurden die Messwerte unmittelbar vor einer Konzentrationsänderung ausgewählt und über der Konzentration an H_2O_2 aufgetragen. In Abbildung 4.62 sind die erzielten Messwerte und die ermittelte Kalibriergerade sowie die zugehörige Gleichung dargestellt. Die mittlere Sensitivität beträgt hier $9,1\text{ }^\circ\text{C/Vol.-%}$

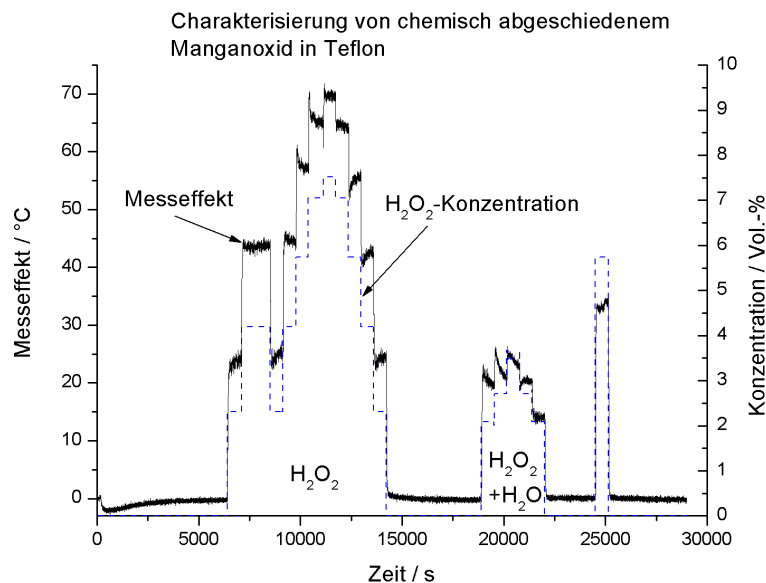


Abbildung 4.61.: Auf den katalytischen Zerfall von H_2O_2 zurückzuführende Temperaturerhöhung am mit, in Teflon gebundenem Manganoxid beschichteten Temperatursensor.

und die Standardabweichung, mit der die Messpunkte um die Kalibriergerade verteilt sind, $5,8^\circ\text{C}$. Die bei der gleichzeitigen Dosierung von H_2O_2 und Wasser erzielten Messwerte sind als „nicht“ ausgefüllte Dreiecke dargestellt.

Die Messpunkte von fünf aufeinanderfolgenden Messreihen sind in Abbildung 4.63 aufgetragen. Im Lauf der Messungen nimmt der Messeffekt vom ersten bis zum fünften Tag tendenziell ab.

In Abbildung 4.64 sind videomikroskopische Aufnahmen des in Teflon gebundenen Manganoxids nach dessen Herstellung mit 25-facher Vergrößerung in 4.64(a) und 175-facher Vergrößerung (4.64(b)) gezeigt. In beiden Teilbildern ist die grobe Körnung des Manganoxids erkennbar und es ist ersichtlich, dass die Bedeckung der Edelstahloberfläche mit Manganoxid nicht komplett erfolgt ist. Die glänzenden Stellen sind lediglich mit dem transparenten Teflon bedeckt. Die Korngrößen (Ausdehnung) des Manganoxids liegen in der Größenordnung von ca. $100\mu\text{m}$.

In Abbildung 4.65 sind im Vergleich dazu die videomikroskopischen Aufnahmen nach Verwendung des Sensors im Gasstrom für ca. 23 h bzw. 11 h und 15 min unter H_2O_2 -Atmosphäre abgebildet. Neben den grau-schwarzen Manganoxidkörnern und den glän-

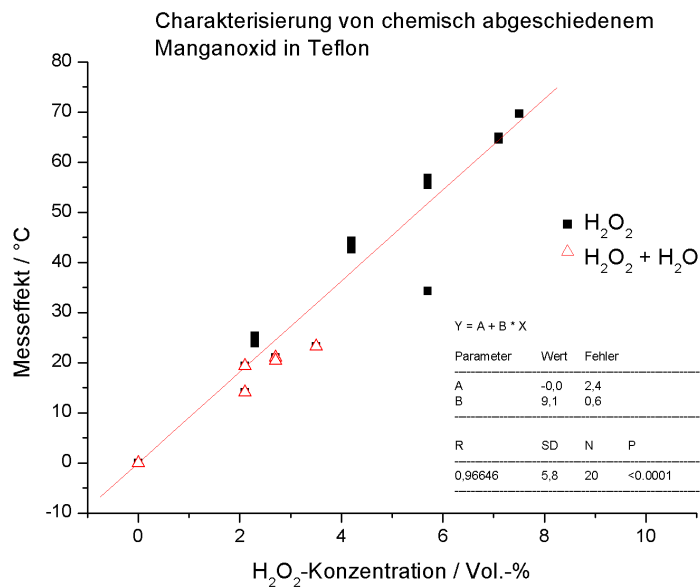


Abbildung 4.62.: Messpunkte und linearer Fit einer Messung eines mit Manganoxid in Teflon beschichteten Temperatursensors.

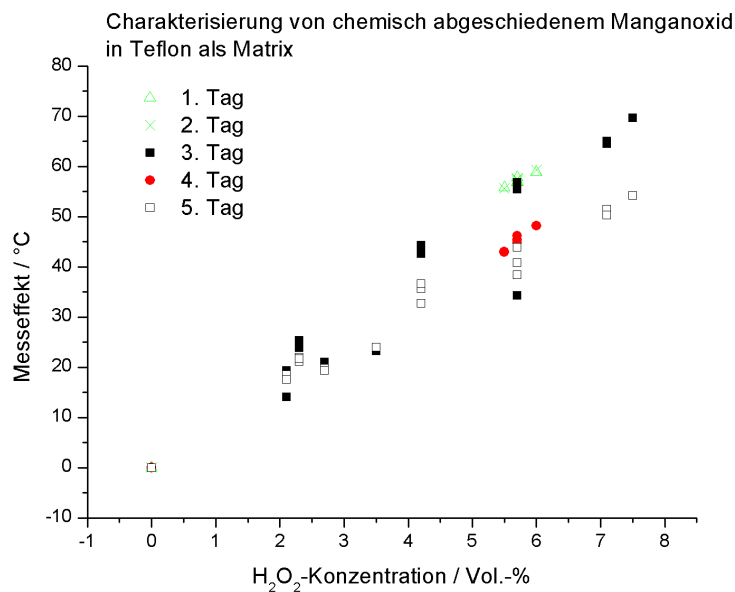
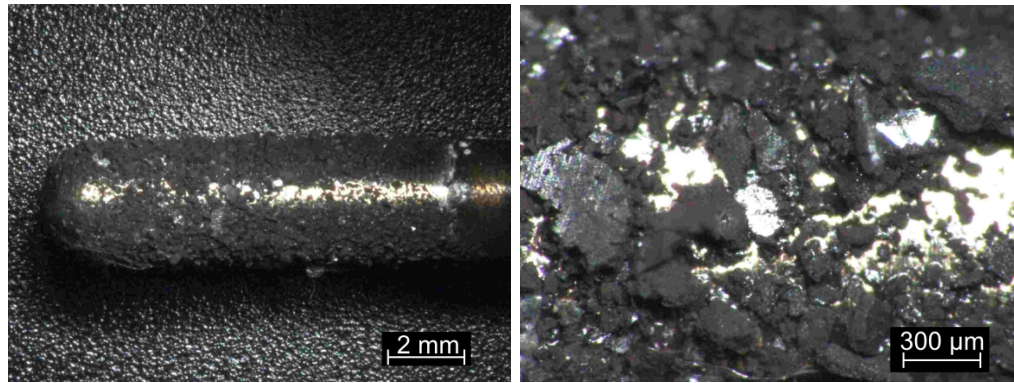


Abbildung 4.63.: Messpunkte von fünf Messungen eines mit Manganoxid in Teflon beschichteten Temperatursensors.

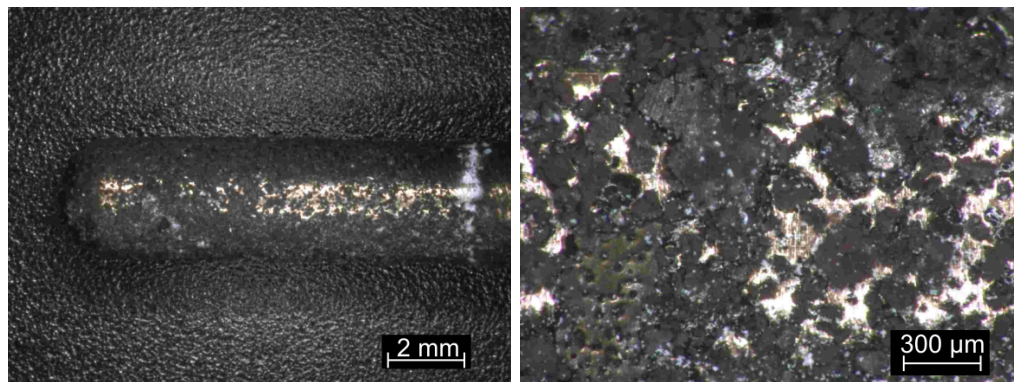
zenden „freien“ Stellen sind leichte Weissfärbungen insbesondere zwischen den Körnern zu erkennen.



(a) 25-fach

(b) 175-fach

Abbildung 4.64.: 3D-videomikroskopische Aufnahme des Manganoxids in Teflon gebunden, bei 25-facher (a) und 175-facher (b) Vergrößerung nach dessen Herstellung.



(a) 25-fach

(b) 175-fach

Abbildung 4.65.: 3D-videomikroskopische Aufnahme des Manganoxids in Teflon gebunden, bei 25-facher (a) und 175-facher (b) Vergrößerung nach mehreren Stunden in H_2O_2 -Atmosphäre.

4.4.2.7. Diverse Thermoelemente

Zur Feststellung der möglichen Realisierbarkeit eines kalorimetrischen H_2O_2 -Sensors auf Basis von *offenen* Thermoelementen, wurden fünf verschiedene Typen auf deren katalytische Aktivität hin untersucht. Die fünf verschiedenen Materialkombinationen wurden elektronenstrahlgeschweißt und ohne Mantelung im Gasstrom in der Differenzanordnung (3-Sensoraufbau) untersucht. In Abbildung 4.66 sind Lichtbilder der fünf verschiedenen Thermoelemente dargestellt.

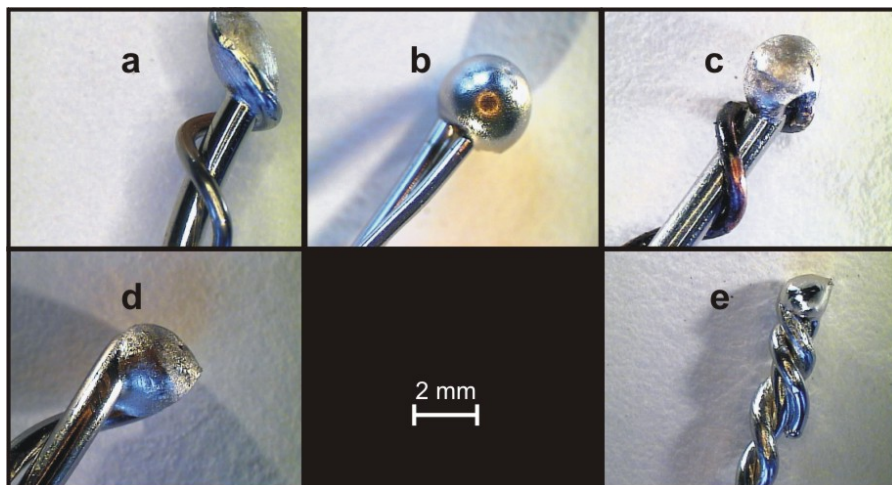


Abbildung 4.66.: Aufnahmen der (a) Fe/CuNi-, (b) Ni/CrNi-, (c) Cu/CuNi-, (d) NiCr/CuNi- und (e) Pt/PtRh-Thermoelemente.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Charakterisierung der Thermoelemente (Fe/CuNi, NiCr/Ni, Cu/CuNi, NiCr/CuNi und Pt/PtRh) vorgestellt.

- **Fe/CuNi (Typ J):**

Die Temperaturkurven der beiden Referenzsensoren (oben, unten), des Thermoelements (Typ J), sowie die jeweils 15 min währenden Dosierungsstufen an H_2O und H_2O_2 einer exemplarischen Messung zur Charakterisierung des Typ J Thermoelements sind in Abbildung 4.67 abgebildet. Es wurden jeweils im Wechsel H_2O und H_2O_2 , beginnend mit H_2O in Stufen von 250 $\mu\text{l/s}$, 500 $\mu\text{l/s}$, 600 $\mu\text{l/s}$, 800 $\mu\text{l/s}$, 1100 $\mu\text{l/s}$, 1000 $\mu\text{l/s}$, 800 $\mu\text{l/s}$ und 500 $\mu\text{l/s}$ zudosiert.

In Abbildung 4.68 ist der über Gleichung (3.45) und (3.47) mit $x = -154,5\%$ berechnete Messeffekt, auf Grund des exothermen Zerfalls des H_2O_2 , am Thermoelement zusammen mit den jeweils erzielten Konzentrationen an H_2O_2 dargestellt.

Die jeweils vor einem Konzentrationswechsel erzielten Messwerte, sowie die Kalibriergerade mit deren Gleichung sind in Abbildung 4.69 gezeigt. Die mittlere Sensitivität im Bereich von 2,3 Vol.-% bis 7,5 Vol.-% beträgt $3,5^\circ\text{C/Vol.-%}$, und die Standardabweichung, mit der die Messpunkte um die Kalibriergerade verteilt sind, beträgt $2,3^\circ\text{C}$.

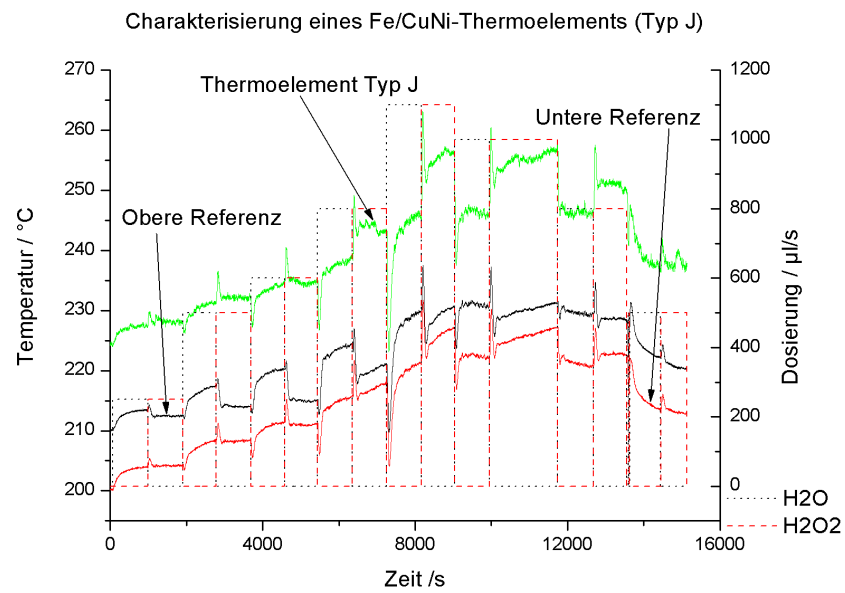


Abbildung 4.67.: Temperaturkurven zur Charakterisierung eines Fe/CuNi-Thermoelements (Typ J).

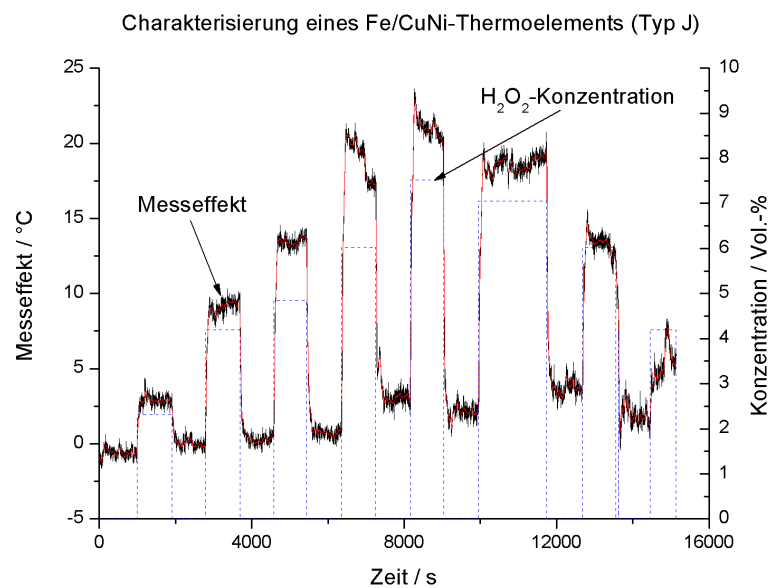


Abbildung 4.68.: Resultierender Messeffekt an einem Fe/CuNi-Thermoelement (Typ J) bei verschiedenen H₂O₂-Konzentrationen.

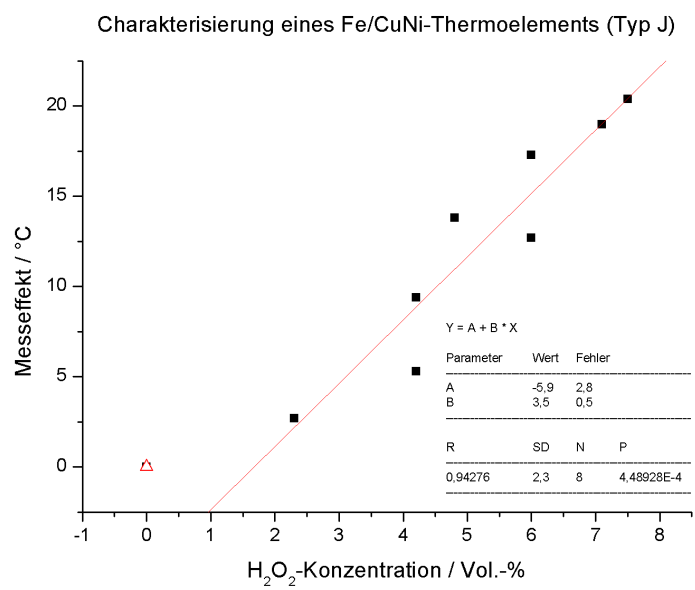


Abbildung 4.69.: Messpunkte und Kalibriergerade des Fe/CuNi-Thermoelements (Typ J).

- **NiCr/Ni (Typ K):**

Die Temperaturverläufe des NiCr/Ni-Thermoelements und der darüber bzw. darunter angebrachten, teflonbeschichteten Referenzsensoren, sowie die jeweilige Dosierung von Wasser und H_2O_2 sind in Abbildung 4.70 dargestellt. Zunächst wurden im Wechsel für jeweils 15 min 250 $\mu\text{l/s}$, 500 $\mu\text{l/s}$, 600 $\mu\text{l/s}$ und 800 $\mu\text{l/s}$ dosiert und nach einer Pause von 50 min zum Zeitpunkt $t = 8021 \text{ s}$ wieder 1100 $\mu\text{l/s}$, 1000 $\mu\text{l/s}$, 800 $\mu\text{l/s}$ und 500 $\mu\text{l/s}$ zugegeben.

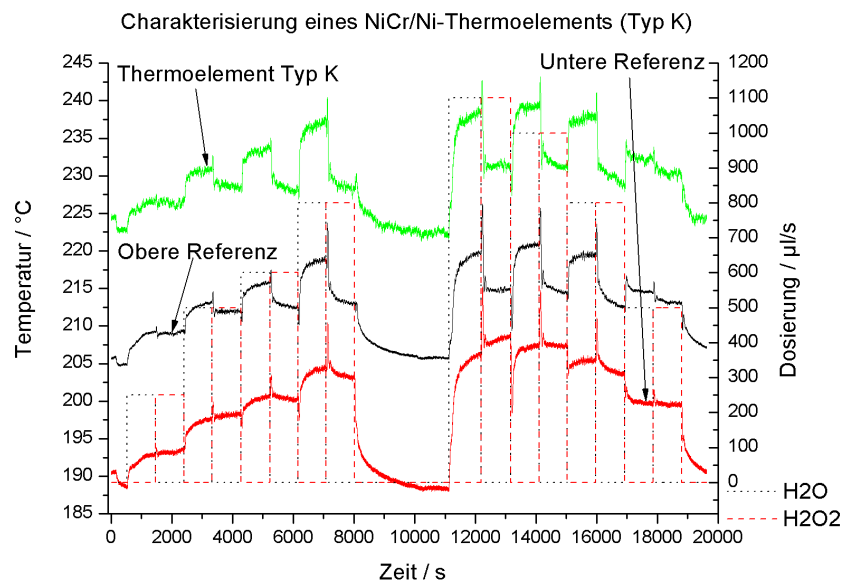


Abbildung 4.70.: Temperaturkurven zur Charakterisierung eines NiCr/Ni-Thermoelements (Typ K).

Der über die Hilfsgröße x (Gleichung (3.45)) von -97% und Gleichung (3.47) berechnete Messeffekt am Thermoelement ist zusammen mit den erzielten H_2O_2 -Konzentrationen in Abbildung 4.71 gezeigt.

Die vor dem Dosierungswechsel erzielten Messwerte sind über der jeweiligen H_2O_2 -Konzentration in Abbildung 4.72 zusammen mit der berechneten Kalibrierfunktion dargestellt. Die mittlere Sensitivität beträgt $1,2^\circ\text{C}/\text{Vol.}\%$ und die Messpunkte sind mit einer Standardabweichung von $1,3^\circ\text{C}$ um die Kalibriergerade verteilt. Die als Dreiecke dargestellten Punkte werden nicht in die Berechnung der Kalibriergeraden mit einbezogen.

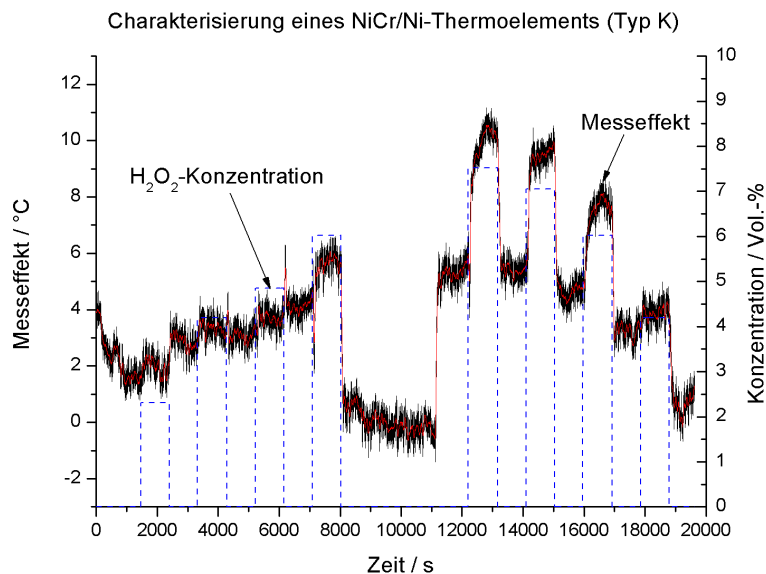


Abbildung 4.71.: Am NiCr/Ni-Thermoelement (Typ K) auftretender Messeffekt bei den jeweils erzielten H_2O_2 -Konzentrationen.

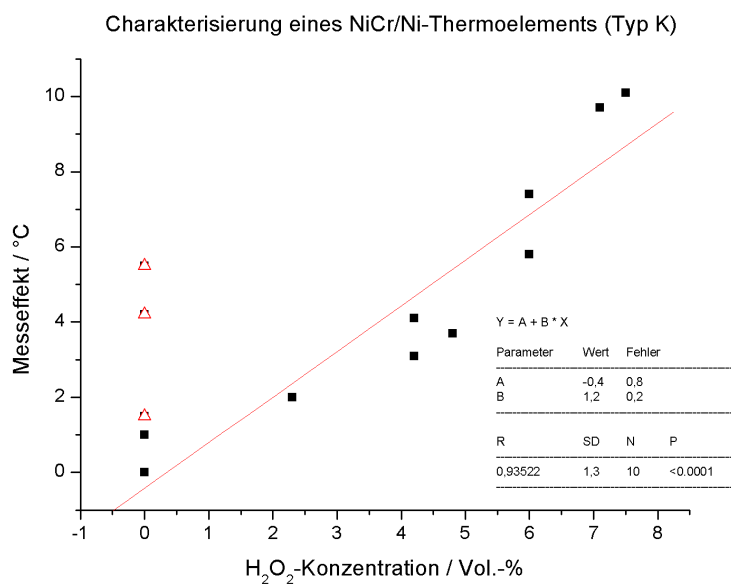


Abbildung 4.72.: Kalibrierfunktion des NiCr/Ni-Thermoelements (Typ K) über den gesamten, getesteten Konzentrationsbereich.

• Cu/CuNi (Typ T):

In Abbildung 4.73 sind die Temperaturverläufe der beiden oben und unten an-

geordneten Referenzsensoren und des in der Mitte angeordneten Thermoelements (Cu/CuNi), sowie die Dosierung von H_2O_2 und H_2O einer exemplarischen Messung dargestellt. Bei dieser Messung wurden ab dem Zeitpunkt $t = 70\text{ s}$ im Wechsel H_2O und H_2O_2 in gleichen Dosierungen zum Gasstrom zugegeben. Beginnend mit H_2O wurden $500\text{ }\mu\text{l/s}$, $600\text{ }\mu\text{l/s}$, $800\text{ }\mu\text{l/s}$, $1000\text{ }\mu\text{l/s}$, $1100\text{ }\mu\text{l/s}$, $800\text{ }\mu\text{l/s}$, $600\text{ }\mu\text{l/s}$ und $250\text{ }\mu\text{l/s}$ für jeweils 15 min dosiert.

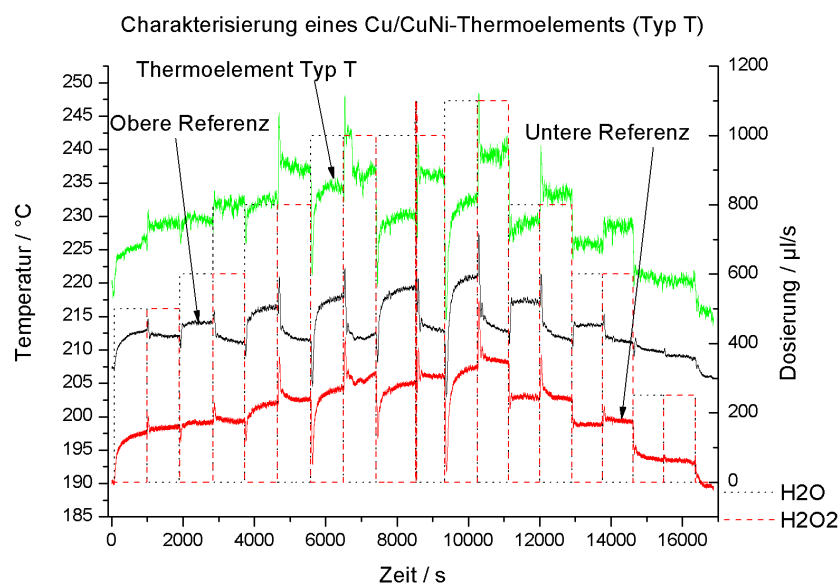


Abbildung 4.73.: Temperaturkurven zur Charakterisierung eines Cu/CuNi-Thermoelements (Typ T).

Über die Hilfsgröße x (Gleichung (3.45)) kann mittels Gleichung (3.47) die durch den katalytischen und exothermen Zerfall des H_2O_2 verursachte Temperaturerhöhung am Thermoelement berechnet werden. x wird hier zum Zeitpunkt $t = 12\text{ s}$ zu 73,9 % bestimmt. Der resultierende Messeffekt und die jeweils erzielten H_2O_2 -Konzentrationen sind in Abbildung 4.74 dargestellt. Die Temperaturstufen bei den verschiedenen Konzentrationen sind deutlich ausgeprägt, es sind aber auch erhöhte Temperaturen bei der Dosierung von Wasser zu erkennen.

Jeweils vor einem Dosierungswechsel wurde (nach ca. 15 min Dosierung) ein Messwert zur Aufstellung einer Kalibriergeraden verwendet. Die so erzielten Messwerte bei den verschiedenen Konzentrationen an H_2O_2 im Gas sind in Abbildung 4.75 zusammen mit der Kalibriergeraden und deren Gleichung dargestellt. Die erzielte mittlere Sensitivität im Bereich von 2,3 Vol.-% bis 7,5 Vol.-% beträgt $4,4\text{ }^\circ\text{C/Vol.-%}$

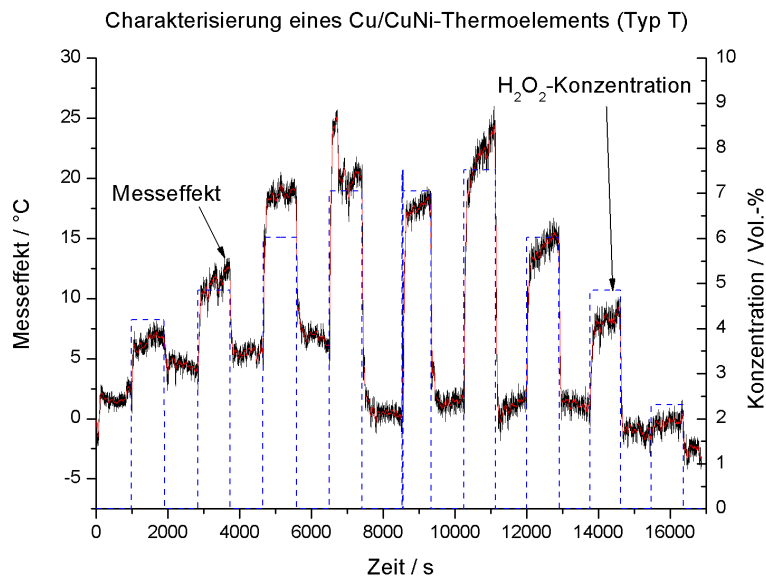


Abbildung 4.74.: Temperaturerhöhung an einem Cu/CuNi-Thermoelement (Typ T), verursacht durch den exothermen Zerfall von H_2O_2 .

und die Standardabweichung, mit der die Messpunkte um die Kalibriergerade verteilt sind, beträgt $2,0^\circ\text{C}$.

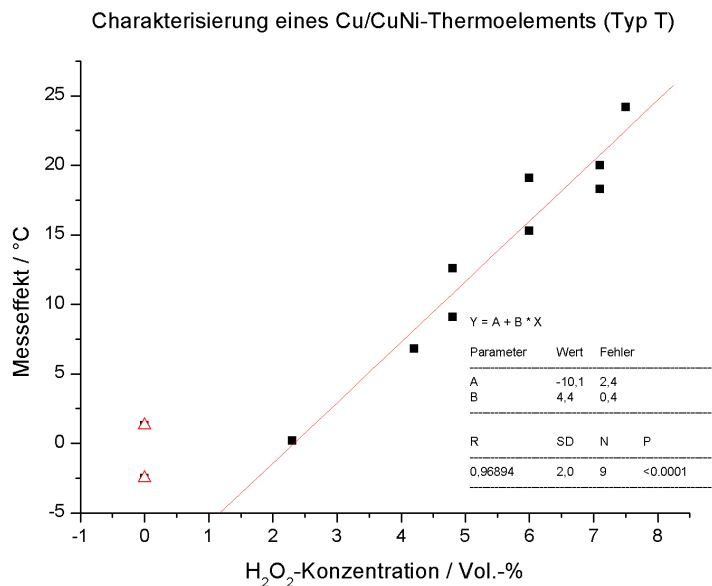


Abbildung 4.75.: Messpunkte und Kalibriergerade eines Cu/CuNi-Thermoelements (Typ T).

- **NiCr/CuNi (Typ E):**

In Abbildung 4.76 sind die Temperaturkurven der oben und unten angeordneten Referenzsensoren und des dazwischen angebrachten NiCr/CuNi-Thermoelements, sowie die Dosierung von H_2O_2 und H_2O dargestellt. Bei dieser Messung wurden für jeweils 15 min 250 $\mu\text{l/s}$, 500 $\mu\text{l/s}$, 600 $\mu\text{l/s}$, 800 $\mu\text{l/s}$ und 1100 $\mu\text{l/s}$ H_2O und H_2O_2 im Wechsel dosiert.

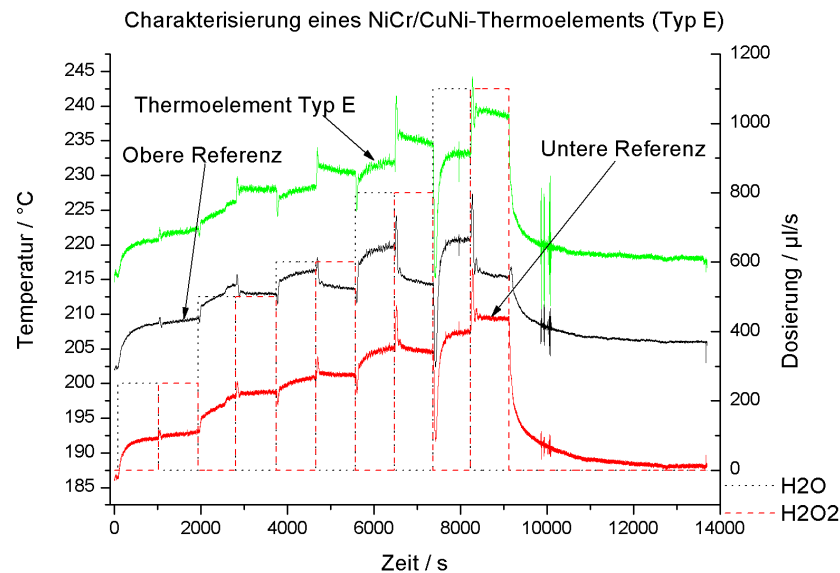


Abbildung 4.76.: Temperaturkurven zur Charakterisierung eines NiCr/CuNi-Thermoelements (Typ E).

Mittels der Hilfsgröße x (hier $-70,2\%$) kann über Gleichung (3.47) der durch den exothermen Zerfall von H_2O_2 erzielte Messeffekt berechnet werden. Dieser, sowie die jeweils erzielte Konzentration an H_2O_2 im Gasstrom, sind in Abbildung 4.77 gezeigt.

Die jeweils vor einem Konzentrationswechsel erzielten Messwerte, sowie die berechnete Kalibrierfunktion sind in Abbildung 4.78 gezeigt. Die mittlere Sensitivität im Bereich von 2,3 Vol.-% bis 7,5 Vol.-% beträgt $3,5^\circ\text{C}/\text{Vol.}\%$, und die Messpunkte sind mit einer Standardabweichung von $1,5^\circ\text{C}$ um die Kalibriergerade verteilt.

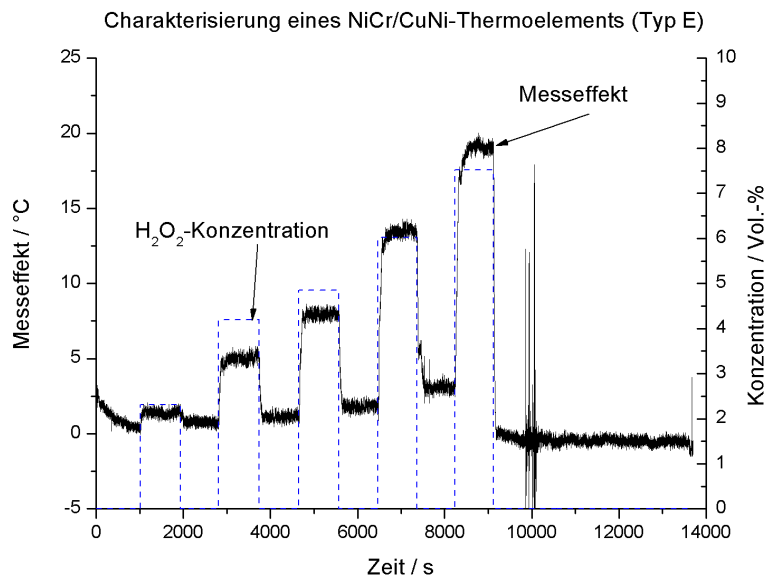


Abbildung 4.77.: Auf den exothermen Zerfall des H₂O₂ zurückzuführender Messeffekt an einem NiCr/CuNi-Thermoelement (Typ E).

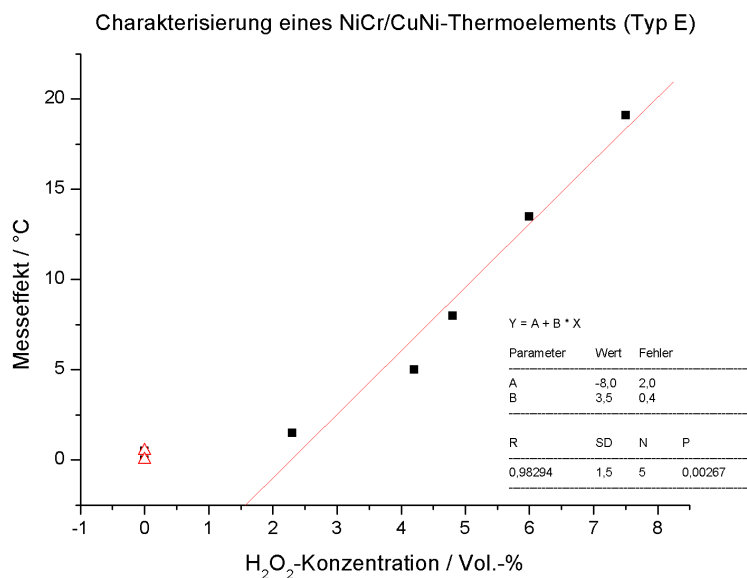


Abbildung 4.78.: Messpunkte und Kalibriergerade des NiCr/CuNi-Thermoelements (Typ E).

• Pt/PtRh (Typ S):

Mit dem Typ S Thermoelement wurde eine Messung mit lediglich zwei Konzentra-

tionen an H_2O_2 durchgeführt. Die Temperaturverläufe der beiden oben und unten angebrachten, mit Teflon beschichteten Referenzsensoren, sowie des dazwischen platzierten Thermoelements bei der Dosierung von H_2O und H_2O_2 sind in Abbildung 4.79 aufgezeigt. Zum Zeitpunkt $t = 5048\text{ s}$ wurden für 28 min bzw. 17 min $500\text{ }\mu\text{l/s}$ H_2O_2 und dann H_2O zudosiert. Nach weiteren 55 min wurden dann für 22 min $800\text{ }\mu\text{l/s}$ H_2O und anschliessend für 13 min $800\text{ }\mu\text{l/s}$ H_2O_2 dosiert.

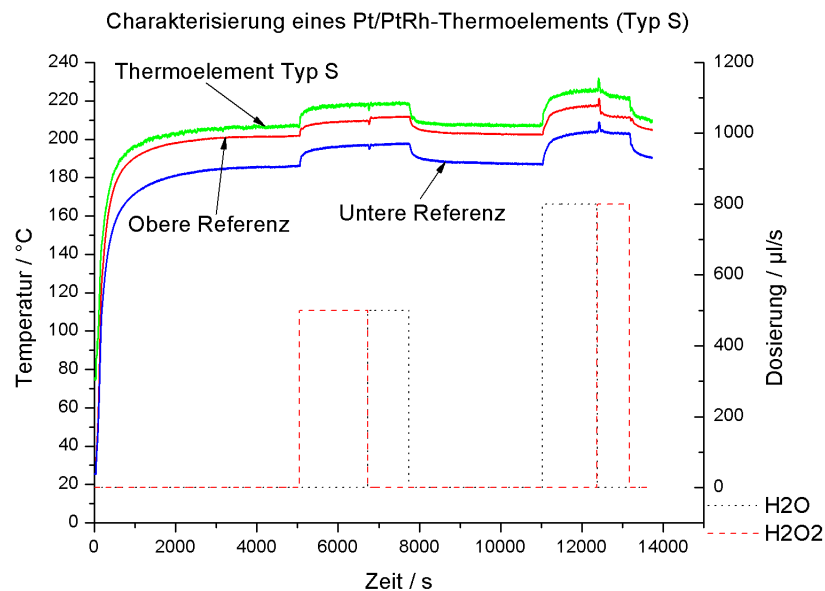


Abbildung 4.79.: Temperaturkurven zur Charakterisierung eines Pt/PtRh-Thermoelements (Typ S).

In Abbildung 4.80 ist der mittels der Hilfsgrösse x von -29% aus Gleichung (3.45) und Gleichung (3.47) berechnete Messeffekt zusammen mit den erzielten H_2O_2 -Konzentrationen dargestellt.

Jeweils zum Ende einer Dosierung wurde ein Messwert genommen und zur Berechnung der Kalibrierfunktion über der H_2O_2 -Konzentration aufgetragen und in Abbildung 4.81 dargestellt. Die mittlere Sensitivität beträgt $1,1\text{ }^\circ\text{C/Vol.-%}$.

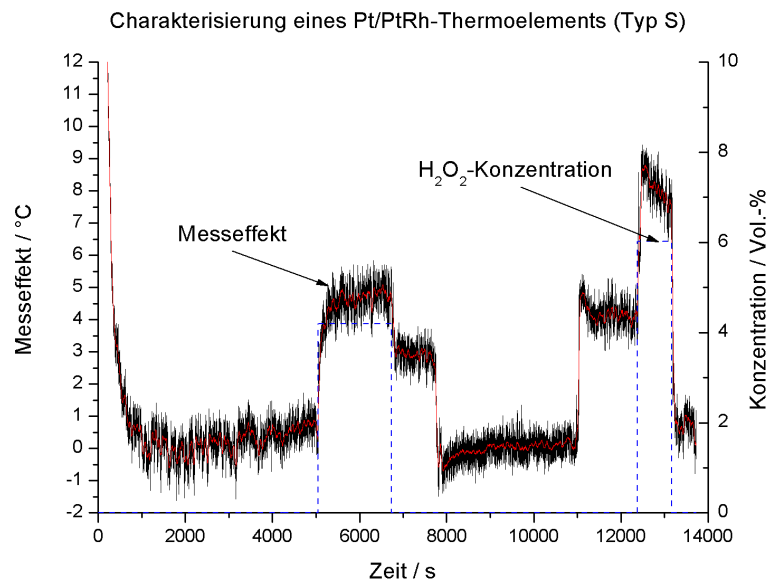


Abbildung 4.80.: Messeffekt am Pt/PtRh-Thermoelement (Typ S) bei den verschiedenen Betriebszuständen.

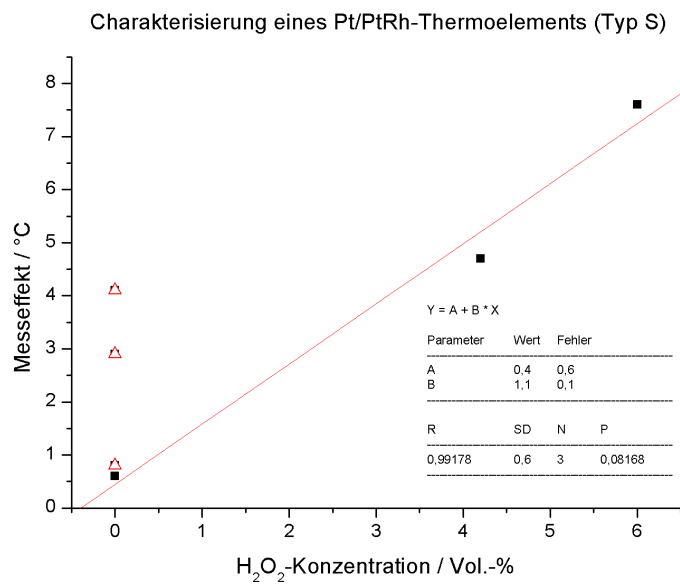


Abbildung 4.81.: Kalibrierfunktion des Pt/PtRh-Thermoelements (Typ S).

4.5. Verschiedene Aufbauten zur Realisierung eines H_2O_2 -Sensors

Bei den bisherigen Charakterisierungen hat sich gezeigt, dass sich auf der Sensoroberfläche innerhalb des Gasstroms im Messbetrieb ein „weisses Pulver“ absetzt. Für die Realisierung eines Sensors müssen deshalb möglichst einfache Konzepte entwickelt werden, um solche Partikel von der Sensoroberfläche fern zu halten. Es werden nachfolgend zwei verschiedene Konzepte vorgeschlagen, nämlich ein Fühleraufbau (in zwei Ausführungsformen), sowie ein Aufbau in einem handelsüblichen TO-Gehäuse in vier Ausführungsformen.

4.5.1. Fühleraufbau

Die zwei Ausführungsformen des Fühleraufbaus unterscheiden sich im Wesentlichen in deren Durchmesser und damit, in der räumlichen Trennung der beiden Thermoelemente (Referenz und aktiver Sensor). Ein Aufbau wurde in einem Edelstahlröhrchen mit einem Aussendurchmesser von 3 mm und einer in einem Edelstahlröhrchen mit 11 mm Aussendurchmesser realisiert. Als Thermoelemente wurden exemplarisch Typ J Thermoelemente (Fe/CuNi) ausgewählt.

- **3 mm-Aufbau**

In Abbildung 4.82 sind die Temperaturverläufe der beiden Thermoelemente (Typ J) im 3 mm-Aufbau und die Dosierung von H_2O und H_2O_2 einer exemplarischen Messung dargestellt. Ein Thermoelement ist teflonbeschichtet und dient als Referenz und das andere Thermoelement ist *offen*. Zum Zeitpunkt $t = 4074\text{ s}$ wurde mit der jeweils ca. 15 minütigen Dosierung verschiedener Mengen an H_2O_2 bis $t = 13\,590\text{ s}$ begonnen. Die Dosierungsfolge war folgendermaßen: 250 $\mu\text{l/s}$, 300 $\mu\text{l/s}$, 500 $\mu\text{l/s}$, 550 $\mu\text{l/s}$, 700 $\mu\text{l/s}$, 750 $\mu\text{l/s}$, 900 $\mu\text{l/s}$, 950 $\mu\text{l/s}$, 1100 $\mu\text{l/s}$, 700 $\mu\text{l/s}$. Ab $t = 18\,594\text{ s}$ wurden für 52 min 250 $\mu\text{l/s}$ und 500 $\mu\text{l/s}$ H_2O dosiert und anschließend für weitere 3,5 h im Wechsel 1100 $\mu\text{l/s}$, 900 $\mu\text{l/s}$, 500 $\mu\text{l/s}$ und 250 $\mu\text{l/s}$ H_2O und H_2O_2 zugegeben.

Der durch den exothermen Zerfall des H_2O_2 verursachte Messeffekt am Thermoelement und die berechnete H_2O_2 -Konzentration ist in Abbildung 4.83 dargestellt. Der Messeffekt berechnet sich aus der Differenz der beiden Thermoelementensignale.

Jeweils zum Ende einer jeden H_2O_2 -Dosierung wurde ein Messwert zum Aufstellen

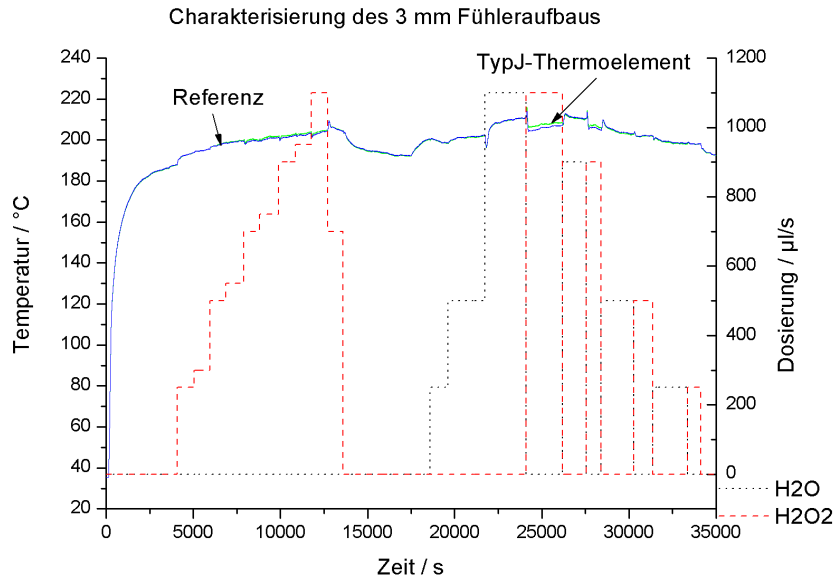


Abbildung 4.82.: Temperaturkurven zur Charakterisierung des 3mm-Fühleraufbaus mit Typ J Thermoelementen.

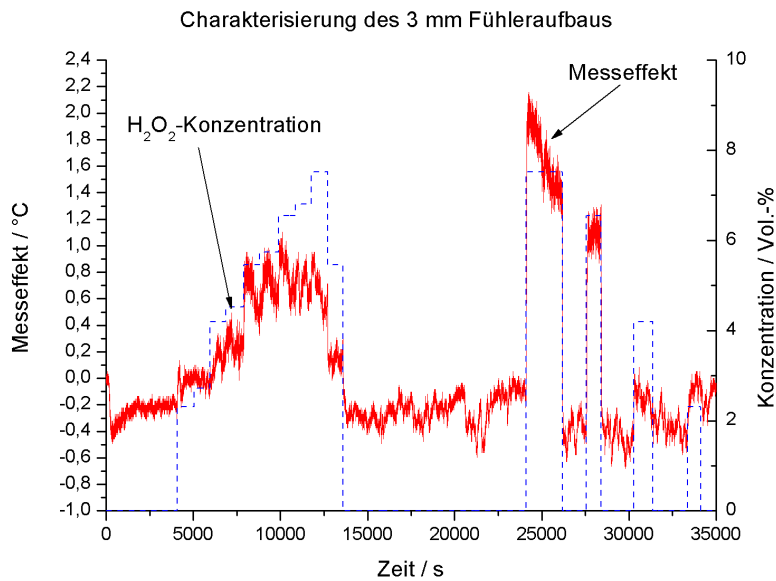


Abbildung 4.83.: Messeffekt des 3mm-Fühleraufbaus mit Typ J Thermoelementen.

der Kalibrierpunkte gewählt. Drifteffekte oder sonstige störende Signalveränderungen wurden hierbei nicht beachtet. Die Messpunkte und die Kalibriergerade sind in Abbildung 4.84 dargestellt. Die mittlere Sensitivität beträgt $0,2^\circ\text{C}/\text{Vol.}\%$ und die

Standardabweichung mit der die Messpunkte um die Kalibriergerade verteilt sind, beträgt $0,3^{\circ}\text{C}$.

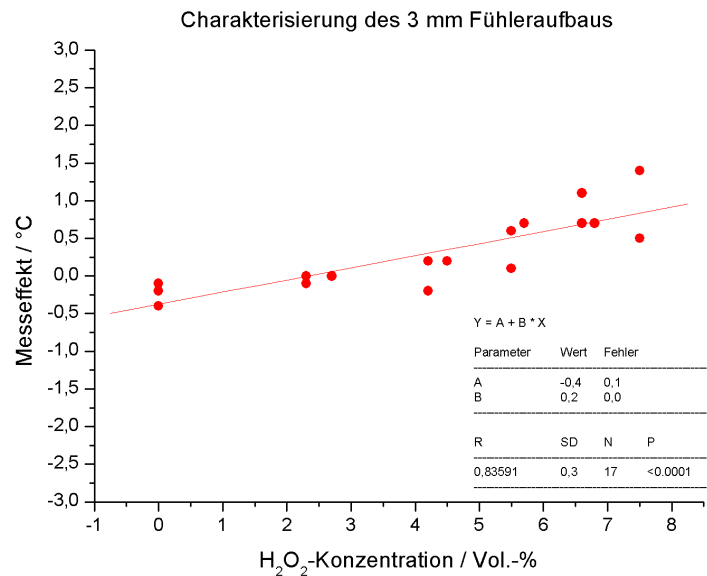


Abbildung 4.84.: Messpunkte zur Charakterisierung eines 3 mm-Fühleraufbaus mit Typ J Thermoelementen.

In Abbildung 4.85 sind Aufnahmen des 3 mm-Aufbaus nach deren Herstellung (4.85(a)) und nach deren Vermessung (4.85(b)) dargestellt. Der Aufbau befand sich zu diesem Zeitpunkt für 9 h und 45 min im Gasstrom und davon 4 h unter H_2O_2 -Atmosphäre. Deutlich zu erkennen sind die weissen Ablagerungen auf der gesamten Oberfläche des Aufbaus nach der Vermessung.

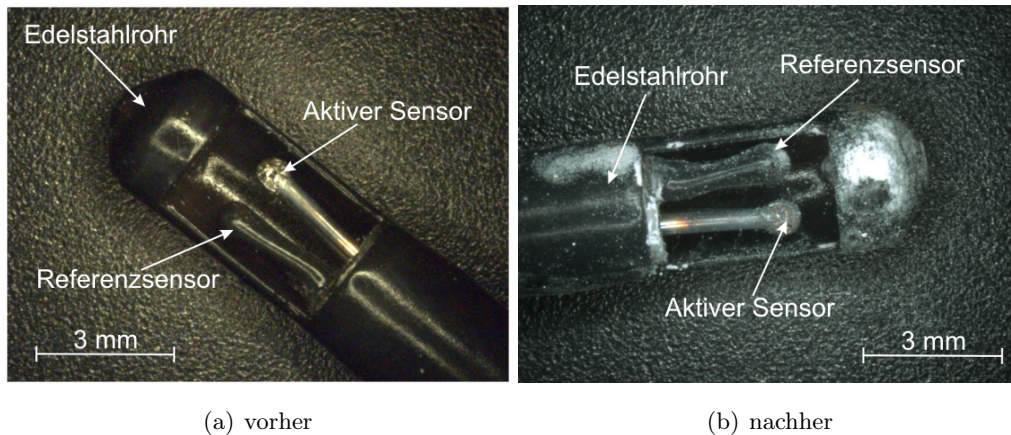


Abbildung 4.85.: Videomikroskopische Aufnahme des 3 mm-Aufbaus mit Typ J Thermoelementen vor (a) und nach (b) deren Vermessung.

• 11 mm-Aufbau

Als weiterer Aufbau wurde der im 11 mm-Röhrchen realisierte untersucht. Die Temperaturverläufe des Referenzsensors, des aktiven Typ J-Thermoelements und die Dosierung von Wasser und Wasserstoffperoxid einer Messung zur Charakterisierung des Aufbaus, sind in Abbildung 4.86 dargestellt. Ab $t = 1350\text{ s}$ wurde für ca. 2 h Wasser und H_2O_2 in Stufen von $250\text{ }\mu\text{l/s}$, $500\text{ }\mu\text{l/s}$, $750\text{ }\mu\text{l/s}$, $900\text{ }\mu\text{l/s}$ und $1100\text{ }\mu\text{l/s}$ dosiert. Nach einer Pause wurden zum Zeitpunkt $t = 11\,657\text{ s}$ zunächst $1100\text{ }\mu\text{l/s}$ H_2O und dann für 80 min $1100\text{ }\mu\text{l/s}$, $900\text{ }\mu\text{l/s}$, $750\text{ }\mu\text{l/s}$ und $700\text{ }\mu\text{l/s}$ und $500\text{ }\mu\text{l/s}$ H_2O_2 zudosiert. Abschliessend wurde für jeweils 15 min $250\text{ }\mu\text{l/s}$ H_2O und H_2O_2 zugegeben.

Der durch den katalytischen Zerfall des H_2O_2 verursachte Messeffekt am aktiven Sensor sowie die jeweilige H_2O_2 -Konzentration sind in Abbildung 4.87 dargestellt.

Vor einem Dosierungswechsel wurde jeweils ein Messwert gewählt und zum Aufstellen der Kalibrierpunkte in Abbildung 4.88 verwendet. Die Messwerte über den gesamten Konzentrationsbereich liegen zwischen $-2,4\text{ }^\circ\text{C}$ und $2,3\text{ }^\circ\text{C}$. Ebenfalls dargestellt ist die berechnete Kalibrierfunktion mit einer Steigung von $0,5\text{ }^\circ\text{C/Vol.-%}$, und die Standardabweichung, mit der die Messpunkte um die Kalibriergerade verteilt sind, beträgt $0,4\text{ }^\circ\text{C}$.

Aufnahmen des 11 mm-Aufbaus vor und nach deren Vermessung sind in Abbildung 4.89 gezeigt. Das Bild in Abbildung 4.89(b) wurde aufgenommen, nachdem sich

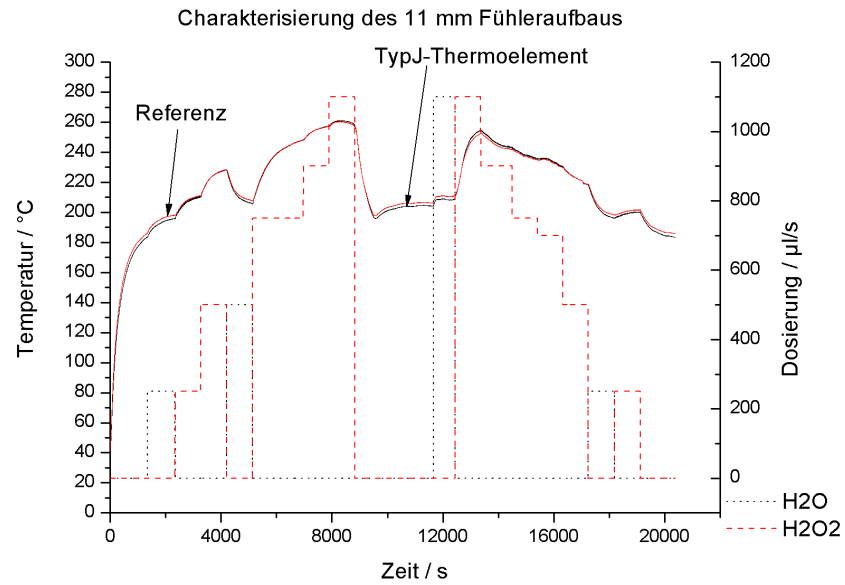


Abbildung 4.86.: Temperaturkurven zur Charakterisierung eines 11 mm-Fühleraufbaus mit Typ J Thermoelementen.

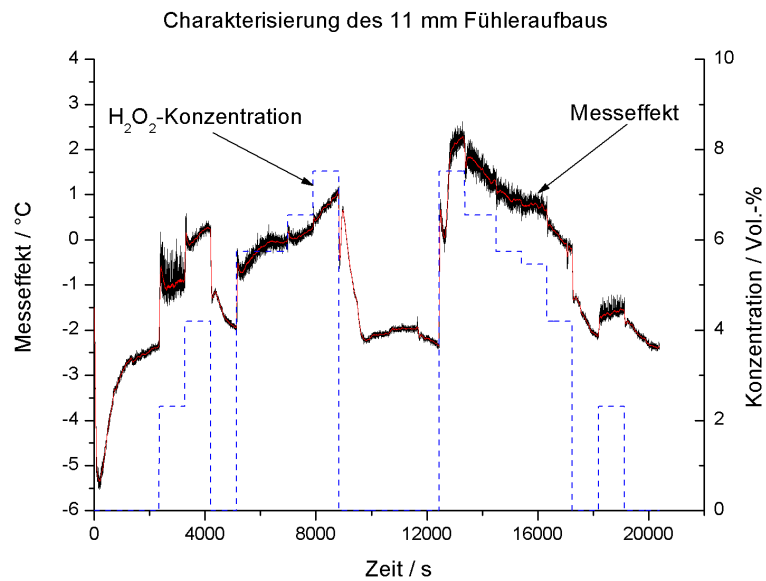


Abbildung 4.87.: Messeffekt eines 11 mm-Fühleraufbaus mit Typ J Thermoelementen.

der Sensor für 22 h und 22 min im Gasstrom und davon 9,5 h in H_2O_2 -Atmosphäre befunden hat. Auch hier sind deutlich die weissen Ablagerungen zu erkennen.

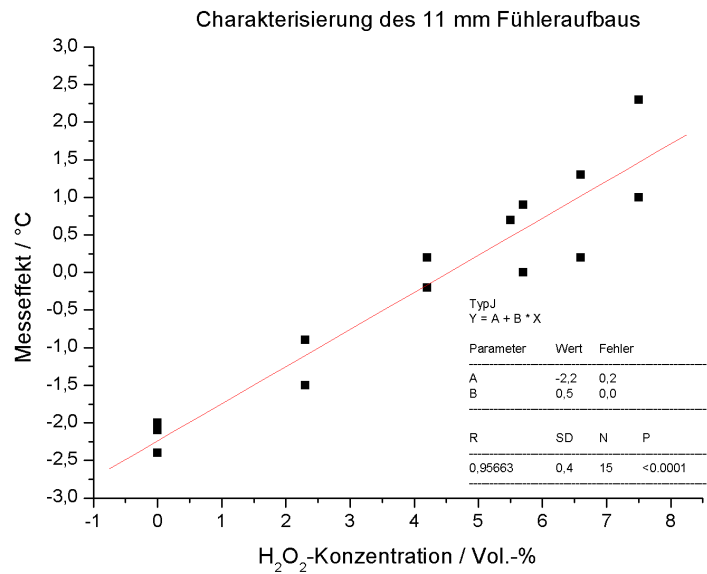


Abbildung 4.88.: Kalibrierpunkte der Messung zur Charakterisierung eines 11 mm-Fühleraufbaus mit Typ J Thermoelementen.

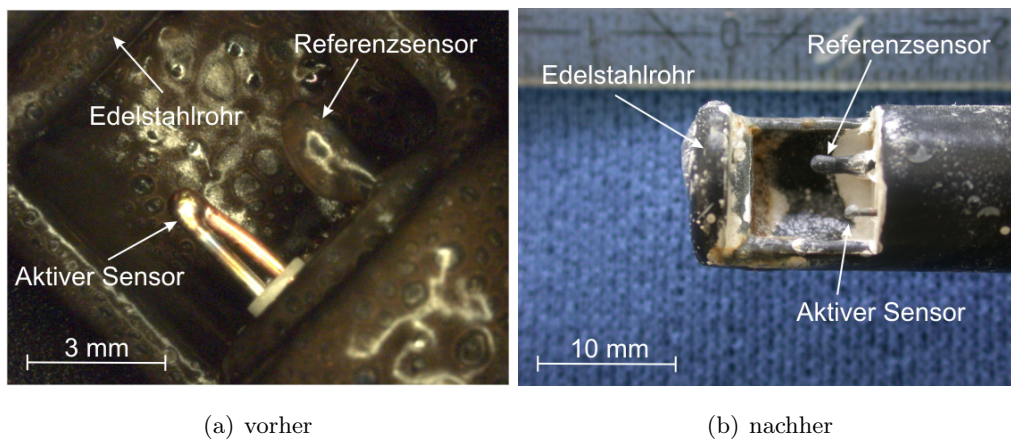


Abbildung 4.89.: Videomikroskopische Aufnahme des 11 mm-Aufbaus mit Typ J Thermoelementen vor (a) und nach (b) deren Vermessung.

4.5.2. TO-Gehäuse

Als weitere Variante wurden verschiedene Kombinationen aus Temperatursensoren in einem TO-8 Gehäuse realisiert. Alle Ausführungsformen bestehen aus einem teflonbeschichteten Referenzsensor und einem Sensor mit einer zusätzlichen Schicht aus Manganoxidpulver. Zur Bezeichnung der unterschiedlichen Sensoren, siehe Kapitel 3.8.2.

4.5.2.1. Sensor ThermoT500

In Abbildung 4.90 sind die mit Störsignalen überlagerten Temperaturverläufe des Referenzsensors und des Manganoxidsensors im TO-8 Gehäuse zusammen mit der Dosierung von H_2O_2 und Wasser einer Messung dargestellt, bei der zusätzlich die Ausgangskonzentrationen an H_2O_2 variiert wurden. Die Ursache der Störsignale liegt in einer überlagerten Sägezahnsschwingung in der Messkarte. Diese werden über alle Kanäle der Messkarte gleichermaßen überlagert, so dass bei einer Differenzbildung eine Eliminierung erfolgt. Diese Sägezahnsschwingung kann durch Lade- und Entladevorgänge eines Kondensators in der Messwerterfassungskarte verursacht werden. Ab dem Zeitpunkt $t = 4501\text{ s}$ wurde die jeweils 10 minütige Dosierung von $250\text{ }\mu\text{l/s}$, $500\text{ }\mu\text{l/s}$, $750\text{ }\mu\text{l/s}$, $1000\text{ }\mu\text{l/s}$, $1100\text{ }\mu\text{l/s}$ und wieder in $250\text{ }\mu\text{l/s}$ -Schritten von $1000\text{ }\mu\text{l/s}$ bis $0\text{ }\mu\text{l/s}$ H_2O_2 realisiert. Anschliessend, nach 3 h und 40 min, wurden durch die jeweils gleichzeitige Dosierung von H_2O_2 und H_2O verschiedene Lösungskonzentrationen an H_2O_2 simuliert, um so Rückschlüsse auf den Einfluss der Ausgangskonzentration an H_2O_2 zu erhalten. Ab $t = 23\,200\text{ s}$ wurden für jeweils 10 min $750\text{ }\mu\text{l/s}$ H_2O_2 und $0\text{ }\mu\text{l/s}$ H_2O (35 %), $517\text{ }\mu\text{l/s}$ H_2O_2 und $233\text{ }\mu\text{l/s}$ H_2O (25 %), $300\text{ }\mu\text{l/s}$ H_2O_2 und $450\text{ }\mu\text{l/s}$ H_2O (15 %), und dann für 5400 s $750\text{ }\mu\text{l/s}$ H_2O (0 %) dosiert. Anschliessend wurden wiederum aufsteigend Ausgangskonzentrationen von 15 %, 25 % und 35 % realisiert. Zum Zeitpunkt $t = 32\,200\text{ s}$ wurde die Dosierung beendet.

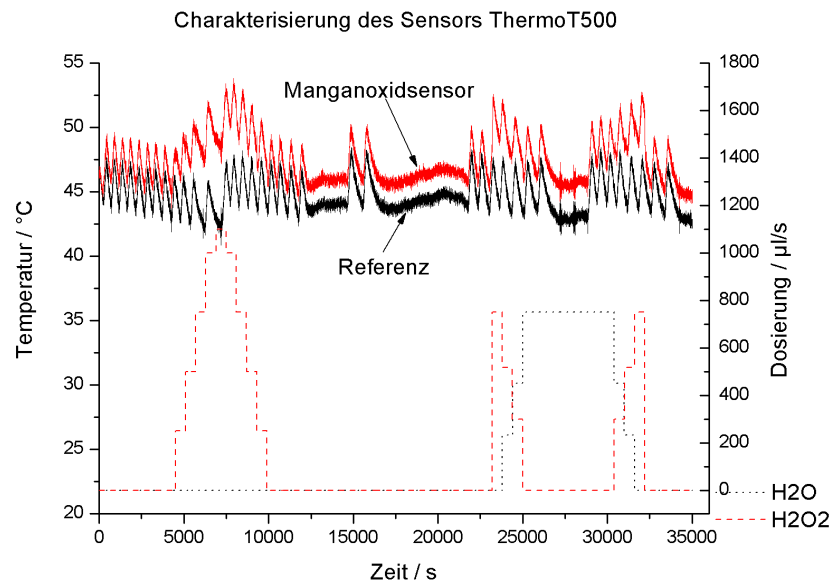


Abbildung 4.90.: Temperaturkurven zur Charakterisierung eines Sensors der Ausführungsform ThermoT500.

Der auf den katalytischen Zerfall des H_2O_2 zurückzuführende Messeffekt am mit Manganoxid beschichteten Sensor wurde aus der Differenz dessen mit dem teflonbeschichteten Sensor berechnet. Das zusätzlich über 50 Punkte geglättete Signal sowie die jeweils erreichte Wasserstoffperoxidkonzentration in der Gasphase sind in Abbildung 4.91 dargestellt. Es sind deutlich die Temperaturstufen bei den verschiedenen Konzentrationen zu erkennen. Es fällt auf, dass im Zeitraum von $t = 25\,000\text{ s}$ bis $t = 30\,400\text{ s}$, bei der Dosierung von Wasser, die Temperatur gegenüber der bei *keiner* Dosierung (Nullwert) um ca. $0,8^\circ\text{C}$ erhöht ist.

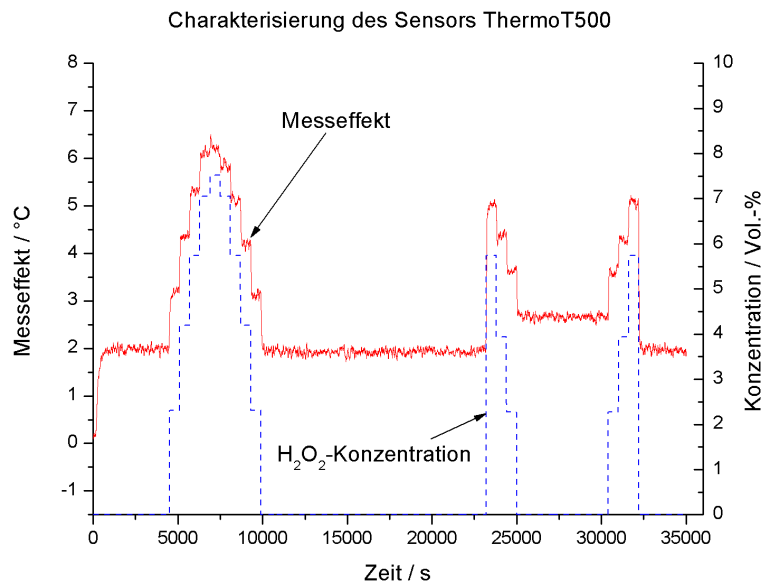


Abbildung 4.91.: Messeffekt des H_2O_2 -Sensors ThermoT500.

Vor einem Dosierungswechsel wurde jeweils ein Messwert genommen und gegenüber der Konzentration aufgetragen. Die Messpunkte sowie die resultierende Kalibriergerade sind in Abbildung 4.92 dargestellt. Es ergibt sich eine Sensitivität von $0,5^\circ\text{C}/\text{Vol.}\%$ mit einem y-Achsennulldurchgang von $2,1^\circ\text{C}$. Die Messwerte sind um die Kalibriergerade mit einer Standardabweichung von $0,2^\circ\text{C}$ verteilt. Zu erkennen ist, dass die mit unterschiedlichen Ausgangskonzentration an H_2O_2 (15 %, 25 %) erzielten Messwerte von den Messwerten mit 35 % H_2O_2 abweichen. Diese Werte sind als Dreiecke dargestellt.

In Abbildung 4.93 sind die erzielten Messpunkte und die berechnete Kalibriergerade über Messwerte bei Ausgangskonzentrationen von 35 % H_2O_2 , zur Bestimmung der H_2O_2 -Sensitivität bei einer definierten Ausgangskonzentration, dargestellt. Die mittlere Sensitivität wird somit zu $0,6^\circ\text{C}/\text{Vol.}\%$ mit einem y-Achsennulldurchgang von $1,9^\circ\text{C}$ bestimmt.

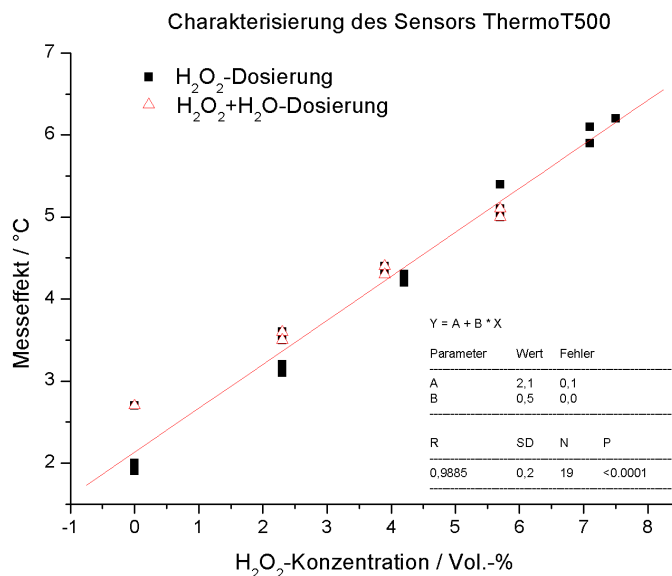


Abbildung 4.92.: Messpunkte und Kalibriergerade des H_2O_2 -Sensors ThermoT500 über alle Messpunkte.

Die Messwerte sind mit einer Standardabweichung von $0,1^\circ\text{C}$ um die Kalibriergerade verteilt.

In der nachfolgenden Abbildung 4.94 ist der aus der Differenz der beiden Temperatursensoren berechnete Messeffekt (über 50 Punkte geglättet) am mit Manganoxid beschichteten Sensor, sowie die Konzentration an H_2O_2 und die eingestellte Gastemperatur (zur späteren Ermittlung der Temperaturabhängigkeit des Messeffekts) einer Messung zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Sensorsignals aufgetragen. Während dieser Messung wurde von $t = 4000\text{ s}$ bis $t = 30\,400\text{ s}$ eine konstante Dosierung von $500\,\mu\text{l/s}$ H_2O_2 verwirklicht, was der eingetragenen H_2O_2 -Konzentration von $4,2\text{ Vol.-%}$ entspricht. Während der Dosierung wurde die Gastemperatur (Gastemperaturset) in 30°C -Schritten zunächst von 180°C bis 330°C erhöht und dann wieder auf 180°C gesenkt.

Jeweils vor einem Temperatursprung wurde ein Messwert zum Aufstellen einer Kalibrierfunktion herangezogen. Die resultierenden Punkte und die berechnete Kalibriergerade sind über der eingestellten Gastemperatur in Abbildung 4.95 dargestellt. Die Steigung entspricht einer Abhängigkeit von der eingestellten Temperatur von $0,01^\circ\text{C}/^\circ\text{C}$.

In Abbildung 4.96 sind die erzielten Messpunkte von neun Messtagen aufgezeichnet. Die bei einer bestimmten Konzentration erzielten Messwerte weisen tendenziell eine fallende

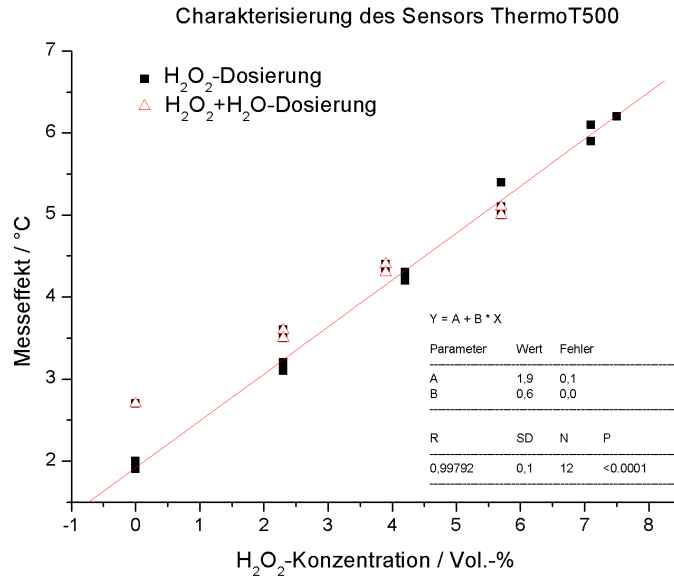


Abbildung 4.93.: Messpunkte bei verschiedenen H_2O_2 -Konzentrationen und Kalibriergerade (für Werte bei einer Ausgangskonzentration von 35 % H_2O_2) des H_2O_2 -Sensors ThermoT500.

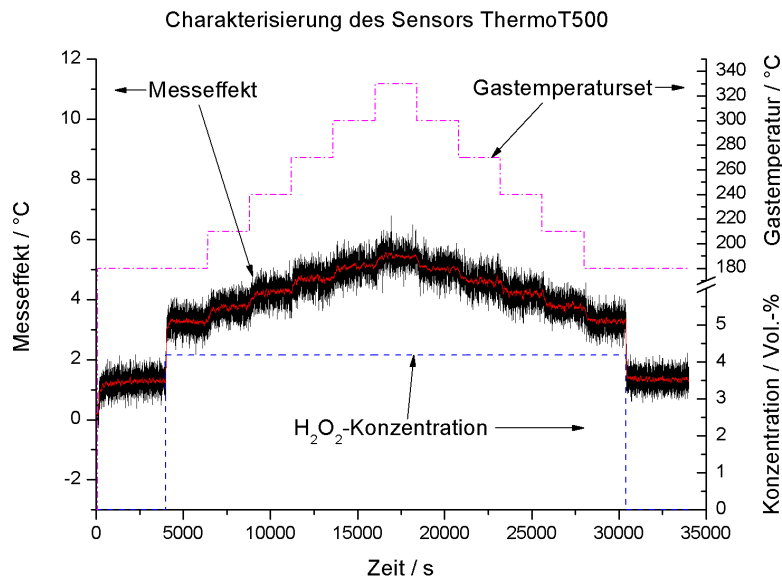


Abbildung 4.94.: Messeffekt des H_2O_2 -Sensors ThermoT500 bei unterschiedlichen Gastemperatureinstellungen.

Tendenz auf. Dargestellt sind alle Messpunkte, bei denen die Gaskonzentration sowie

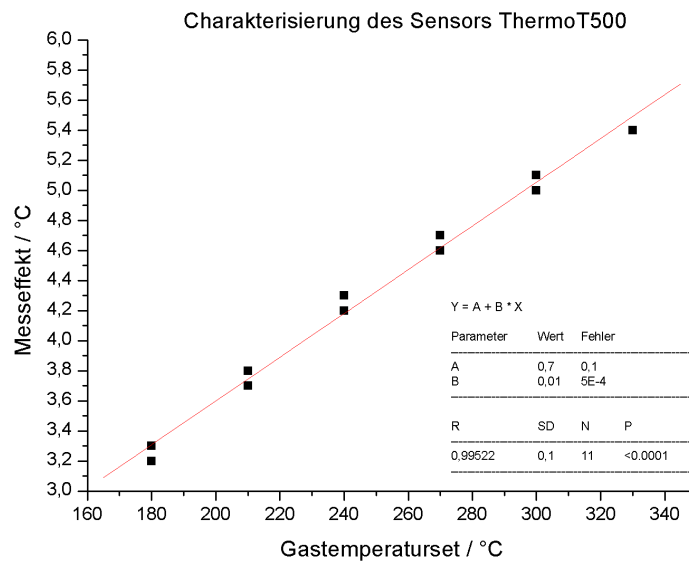


Abbildung 4.95.: Abhängigkeit des Signals des H_2O_2 -Sensors ThermoT500 von der eingestellten Gasttemperatur.

die Ausgangskonzentration (in der flüssigen Phase) variiert wurden. Zur Realisierung verschiedener Ausgangskonzentrationen wurde gleichzeitig H_2O und H_2O_2 zudosiert.

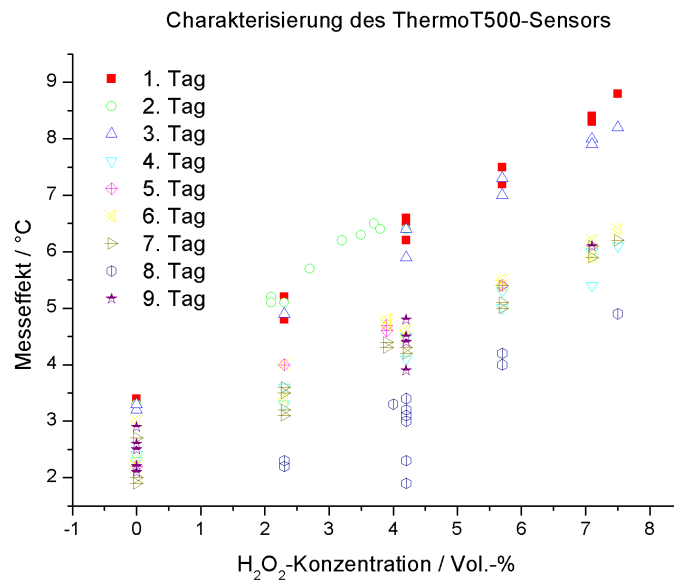


Abbildung 4.96.: Messpunkte des ThermoT500-Sensors an neun verschiedenen Messtagen.

Die Fotografie eines Sensors nach dessen Vermessung ist in Abbildung 4.97 gezeigt. Es ist

deutlich zu erkennen, dass die schwarze Grundierung über weite Teile des Sensorgehäuses nicht mehr vorhanden ist und sich die Teflonschicht teilweise abhebt und Risse aufweist. Auf den Temperatursensoren ist die Teflonschicht geschlossen und die Manganoxidschicht erscheint unverändert zum Zustand vor der Verwendung im H_2O_2 .

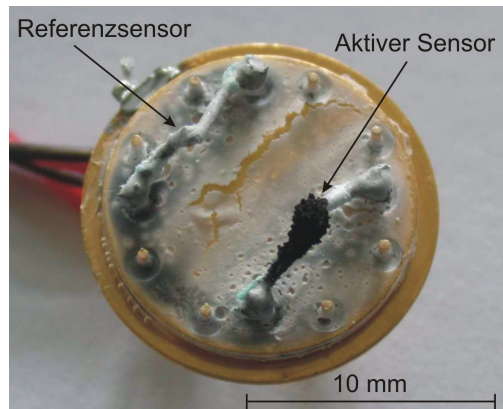


Abbildung 4.97.: Fotografie des ThermoT500-Sensors nach dessen Verwendung.

4.5.2.2. Sensor ThermoT50gal

Als weiterer Aufbau wurde auf einem $50\text{ }\mu\text{m}$ dünnen CuNi-Draht galvanisch eine Schicht Cu abgeschieden. Die so hergestellten Thermoelemente wurden mit Teflon beschichtet, und auf einem der beiden Temperatursensoren wurde zusätzlich Manganoxid aufgebracht. Die Messkurven während einer Messung, sowie die dosierten Mengen H_2O_2 und Wasser, sind in Abbildung 4.98 dargestellt. Die Ursache der Störsignale liegt in einer überlagerten Sägezahnsschwingung in der Messkarte. Da sich diese über alle Kanäle der Messkarte gleichermaßen überlagert, wird sie bei einer Differenzbildung eliminiert. Nach der 10 minütigen Dosierung von $250\text{ }\mu\text{l/s}$ H_2O zum Zeitpunkt $t = 7300\text{ s}$ wurden H_2O_2 -Dosierungsstufen in $250\text{ }\mu\text{l/s}$ -Schritten beginnend bei $250\text{ }\mu\text{l/s}$ bis $1000\text{ }\mu\text{l/s}$ über $1100\text{ }\mu\text{l/s}$ und zurück von $1000\text{ }\mu\text{l/s}$ bis $250\text{ }\mu\text{l/s}$ für je 10 min realisiert. Nach einer weiteren 10 min H_2O -Dosierung ($250\text{ }\mu\text{l/s}$) wurde ab $t = 22\,074\text{ s}$, $500\text{ }\mu\text{l/s}$ H_2O_2 und H_2O für je 10 min zum Gasstrom zugegeben.

Der resultierende und über 50 Punkte geglättete Messeffekt (Differenz der beiden Sensorsignale) ist zusammen mit der jeweils erzielten H_2O_2 -Konzentration in Abbildung 4.99 gezeigt. Das Signal ist stark verrauscht; die Temperatursprünge bei den Konzentrationswechseln sind jedoch gut zu erkennen. Zum Aufstellen einer Kalibrierfunktion wurden

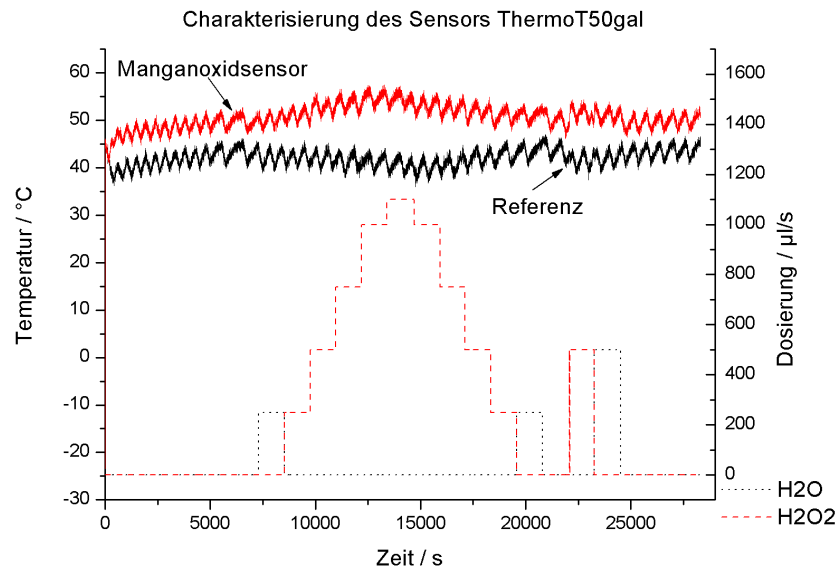


Abbildung 4.98.: Temperaturkurven zur Charakterisierung des Sensors ThermoT50gal.

Messwerte vor einem Dosierungswechsel gewählt und gegenüber der H_2O_2 -Konzentration aufgetragen.

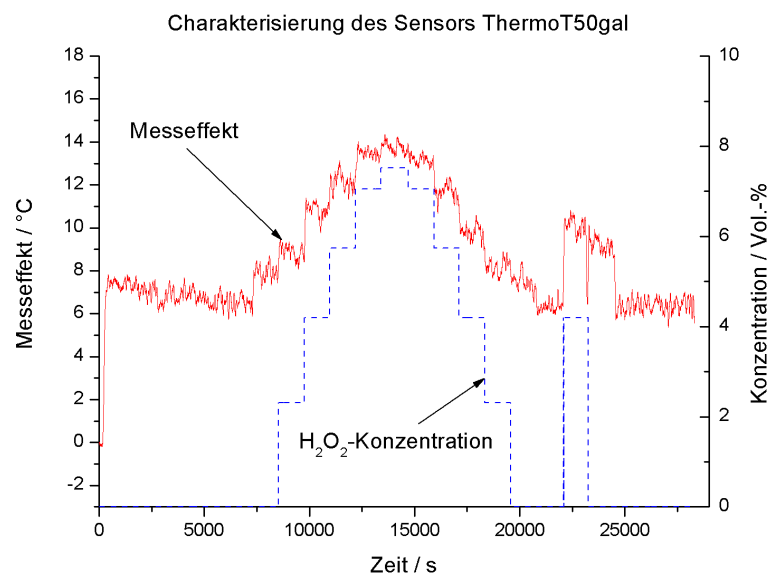


Abbildung 4.99.: Messeffekt des H_2O_2 -Sensors ThermoT50gal.

Die resultierenden Messpunkte und die berechnete Kalibriergerade sind in Abbildung 4.100 dargestellt. Die Gerade weist eine mittlere Sensitivität von $0,9^\circ\text{C}/\text{Vol.}\%$ auf, die

Standardabweichung, mit der die Messpunkte um die Gerade verteilt sind, beträgt $0,4^\circ\text{C}$ und der y-Achsennulldurchgang $6,3^\circ\text{C}$.

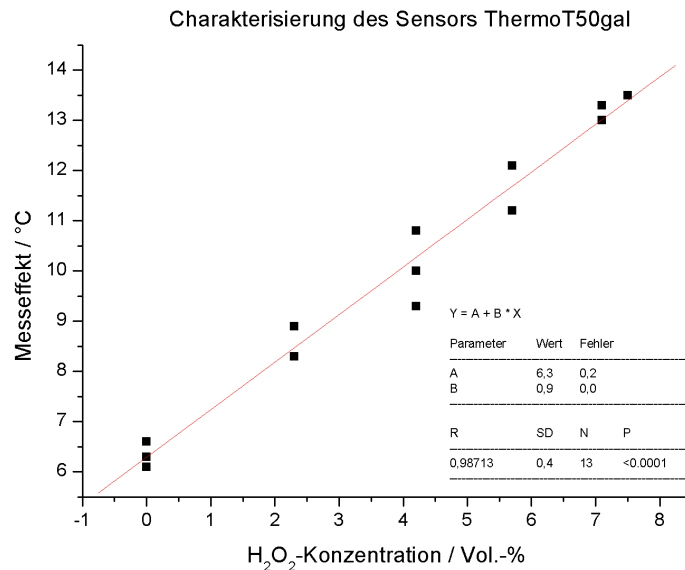


Abbildung 4.100.: Messpunkte und Kalibriergerade des H_2O_2 -Sensors ThermoT50gal.

Eine weitere Messung, bei der zusätzlich zur H_2O_2 -Konzentration auch die Gastemperatur variiert wurde ist in Abbildung 4.101 gezeigt. Es sind die Signalverläufe des Referenz- und des Manganoxidsensors, sowie die Dosierung von H_2O_2 und die jeweils eingestellte Gastemperatur gezeigt. Zunächst wurde die Gastemperatur auf 180°C ab $t = 200\text{ s}$ gewählt und gewartet, bis sich ein Gleichgewichtszustand an den Temperatursensoren einstellt. Ab dem Zeitpunkt $t = 6751\text{ s}$ wurden $500\text{ }\mu\text{l/s}$ H_2O_2 dem Gasstrom zugegeben und die Gastemperatur zunächst auf 240°C und dann auf 270°C geregelt. Ab dem Zeitpunkt $t = 12615\text{ s}$ wurden für jeweils 10 min Dosierungen von $250\text{ }\mu\text{l/s}$, $500\text{ }\mu\text{l/s}$, $750\text{ }\mu\text{l/s}$, $1100\text{ }\mu\text{l/s}$ und $750\text{ }\mu\text{l/s}$, $500\text{ }\mu\text{l/s}$, $250\text{ }\mu\text{l/s}$ und $500\text{ }\mu\text{l/s}$ H_2O_2 gewählt. Anschließend wurden bei einer Dosierung von $500\text{ }\mu\text{l/s}$ Temperaturen von 300°C , 270°C , 240°C und 180°C eingestellt. Am Ende der Messung, zum Zeitpunkt $t = 26784\text{ s}$, wurde die Dosierung abgestellt und letztmalig, nach 740 s auf 270°C eingeregelt.

In Abbildung 4.102 ist der aus der Differenzbildung der Messsignale des Manganoxid-sensors mit dem Referenzsensor erzielte und über 50 Punkte geglättete Messeffekt, die H_2O_2 -Konzentration, sowie die eingestellte Gastemperatur über der Zeit aufgetragen. Zum Zeitpunkt $t = 4360\text{ s}$ ist ein Abfall des Signals zu erkennen, der auf eine veränderte Anordnung des Sensors in der Halterung zurückzuführen ist. Diese Änderung wurde

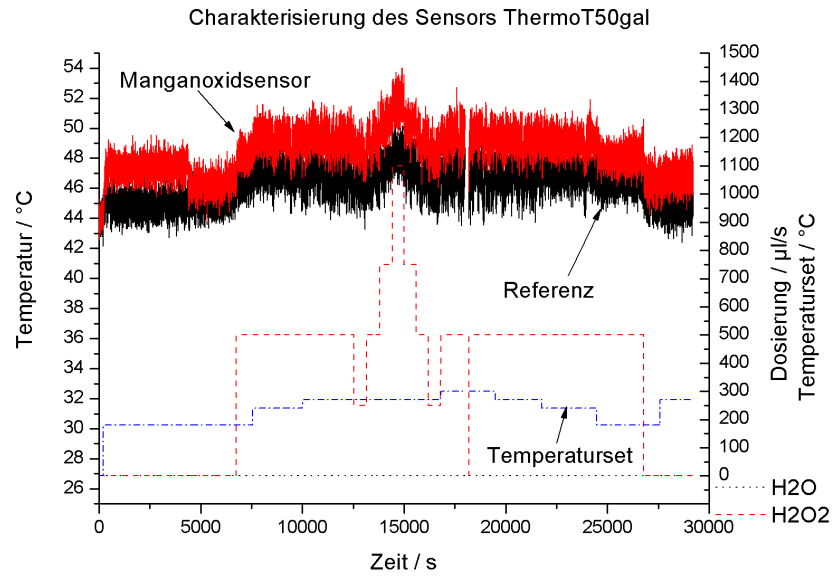


Abbildung 4.101.: Temperaturkurven zur Charakterisierung des Sensors ThermoT50gal bei unterschiedlichen Gastemperatureinstellungen und H_2O_2 -Dosierungen.

durchgeführt, um den Einfluss der Sensorposition im Gasstrom zu bestimmen. Im weiteren Signalverlauf sind tendenziell Temperaturveränderungen zu erkennen, welche mit einem starken Rauschen überlagert sind.

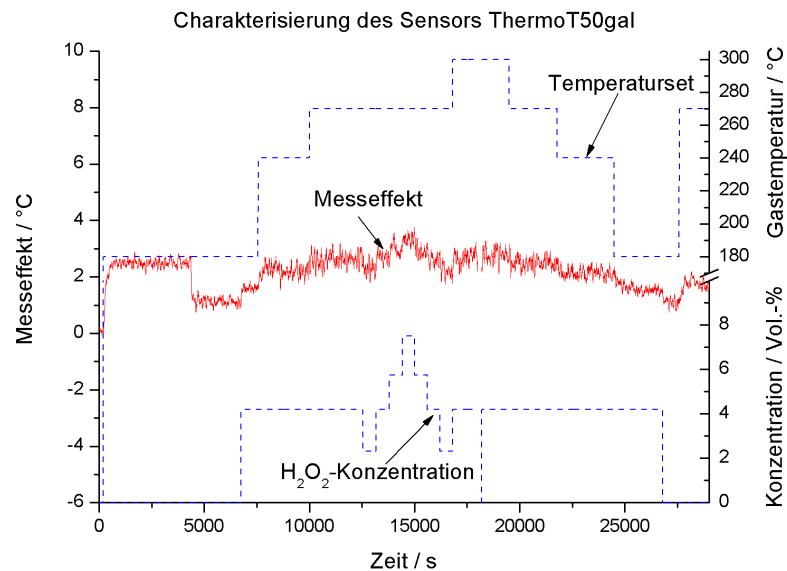


Abbildung 4.102.: Messeffekt des H_2O_2 -Sensors ThermoT50gal.

Vor einem Parameterwechsel (H_2O_2 -Konzentration, Temperatur) wurde jeweils ein Messwert genommen und gegenüber der jeweiligen H_2O_2 -Konzentration aufgetragen (s. Abbildung 4.103). Die Kalibriergerade zur Berechnung der H_2O_2 -Empfindlichkeit wurde mit den Messwerten berechnet, welche bei einer eingestellten Gastemperatur von $270\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht wurden. Zusätzlich aufgetragen sind noch solche Werte, die bei anderen Temperaturen erreicht wurden. Die mittlere Sensitivität beträgt $0,2\text{ }^\circ\text{C}/\text{Vol.}\%$ mit einem y-Achsennulldurchgang von $1,8\text{ }^\circ\text{C}$. Die Verteilung der Messpunkte um die Kalibriergerade weist eine Standardabweichung von $0,1\text{ }^\circ\text{C}$ auf.

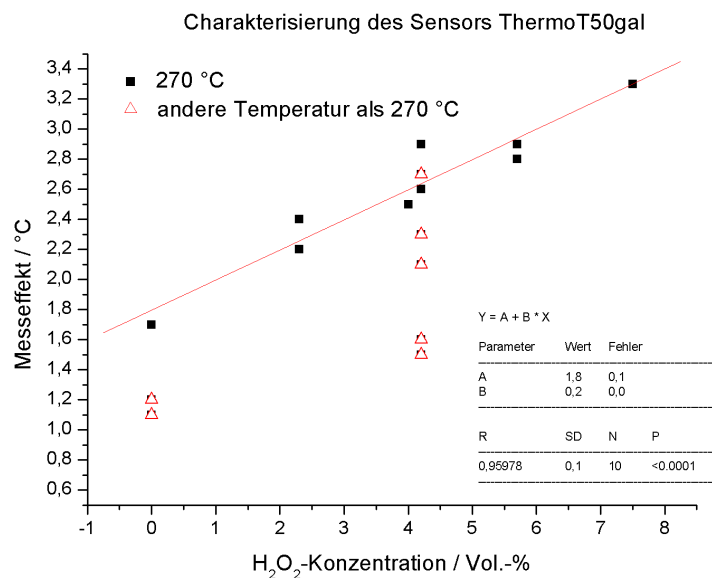


Abbildung 4.103.: Messpunkte und Kalibriergerade des H_2O_2 -Sensors ThermoT50gal.

Zur Bestimmung des Einflusses der Gastemperatur auf die H_2O_2 -Empfindlichkeit sind in Abbildung 4.104 die Kalibrierpunkte bei einer Konzentration von $4,2\text{ Vol.}\%$ gegenüber der eingestellten Gastemperatur aufgetragen. Die berechnete Temperaturempfindlichkeit beträgt $0,01\text{ }^\circ\text{C}/^\circ\text{C}$.

In Abbildung 4.105 sind die Messpunkte von drei Messtagen aufgetragen. Der Sensor befand sich während den Messtagen 2-7 im Gasstrom, es wurden jedoch keine Messwerte aufgenommen. Dargestellt sind alle Messpunkte bei denen die Gaskonzentration sowie die Ausgangskonzentration (in der flüssigen Phase) variiert wurden. Zur Realisierung verschiedener Ausgangskonzentrationen wurde gleichzeitig H_2O und H_2O_2 dosiert.

In Abbildung 4.106 ist die Fotografie eines Sensors nach dessen Vermessung dargestellt. Die bedeckende Teflonschicht über dem TO-Sockel und den Temperatursensoren ist deut-

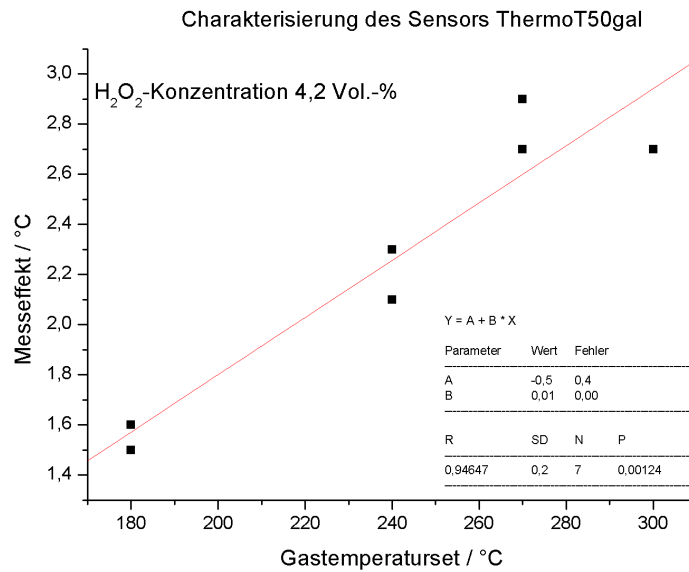


Abbildung 4.104.: Messpunkte und Kalibriergerade des H₂O₂-Sensors ThermoT50gal über der eingestellten Gastemperatur.

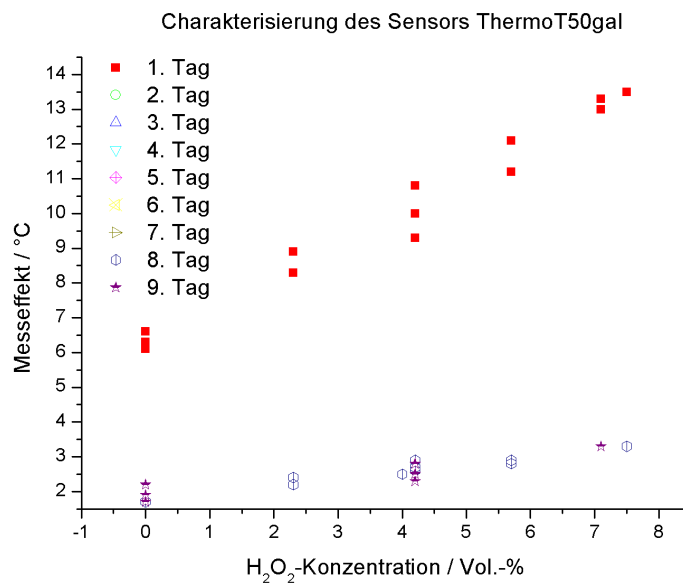


Abbildung 4.105.: Messpunkte des ThermoT50gal-Sensors an verschiedenen Messtagen.

lich zu erkennen. Auch bei diesem Sensor ist die schwarze Grundierung über weite Teile entfernt. Die Beschichtung auf den Temperatursensoren, bestehend aus Teflon und Manganoxid ist in dem selben Zustand wie unmittelbar nach der Herstellung des Sensors.

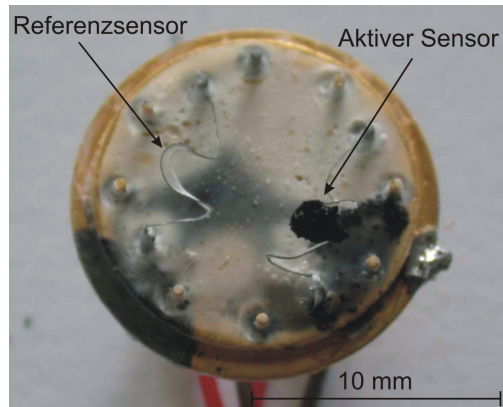


Abbildung 4.106.: Fotografie eines ThermoT50gal-Sensors nach dessen Verwendung.

4.5.2.3. Sensor ThermoT50galDiff

Dieser Aufbau ist analog zur ThermoT50gal-Anordnung, jedoch wurden hier die beiden Thermoelemente direkt in einer Differenzschaltung angeordnet.

Eine Messung, bei der die Dosierung von H_2O_2 und zeitgleich auch von H_2O variiert wurde, um verschiedene Konzentrationen an Ausgangslösung zu simulieren, ist in Abbildung 4.107 zusammen mit dem erzielten Messeffekt dargestellt. Ab $t = 4530\text{ s}$ wurde H_2O_2 in $250\text{ }\mu\text{l/s}$ -Schritten von $250\text{ }\mu\text{l/s}$ bis $1000\text{ }\mu\text{l/s}$ über $1100\text{ }\mu\text{l/s}$ und zurück von $1000\text{ }\mu\text{l/s}$ bis $0\text{ }\mu\text{l/s}$ für jeweils 10 min zum Gasstrom zugegeben. Nach 3 h und 42 min wurde mit der gleichzeitigen Dosierung von H_2O_2 und H_2O begonnen, um Ausgangskonzentrationen an H_2O_2 von 35% , 25% , 15% und 0% zu simulieren bzw. zu realisieren. Hierzu wurden ab $t = 23354\text{ s}$ für jeweils 10 min $750\text{ }\mu\text{l/s}$ H_2O_2 und $0\text{ }\mu\text{l/s}$ H_2O (35%), $517\text{ }\mu\text{l/s}$ H_2O_2 und $233\text{ }\mu\text{l/s}$ H_2O (25%), $300\text{ }\mu\text{l/s}$ H_2O_2 und $450\text{ }\mu\text{l/s}$ H_2O (15%) und dann für 5400 s , $750\text{ }\mu\text{l/s}$ H_2O (0%) zudosiert. Anschliessend wurden wieder aufsteigend Ausgangskonzentrationen von 15% , 25% und 35% realisiert.

Die jeweils erreichte H_2O_2 -Konzentration in der Gasphase, sowie das über 50 Punkte geglättete Signal sind in Abbildung 4.108 gezeigt. Die einzelnen Temperaturstufen bei den verschiedenen H_2O_2 -Konzentrationen sind gut zu erkennen, obwohl sie von einem starken Rauschen überlagert sind.

Jeweils vor einem Konzentrationswechsel wurde ein Messwert ausgewählt und gegen die dabei erreichte H_2O_2 -Konzentration aufgetragen. Die Messpunkte und die bei einer Ausgangslösung von 35% erreichte Kalibrierfunktion sind in Abbildung 4.109 dargestellt. Zusätzlich sind die bei anderen Ausgangskonzentrationen erreichten Messsignale einge-

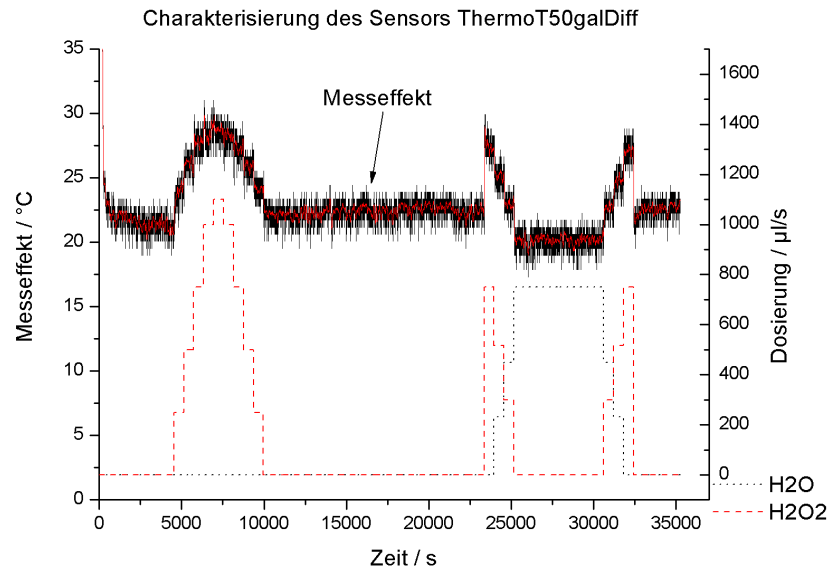


Abbildung 4.107.: Temperaturkurven zur Charakterisierung des Sensors ThermoT50galDiff.

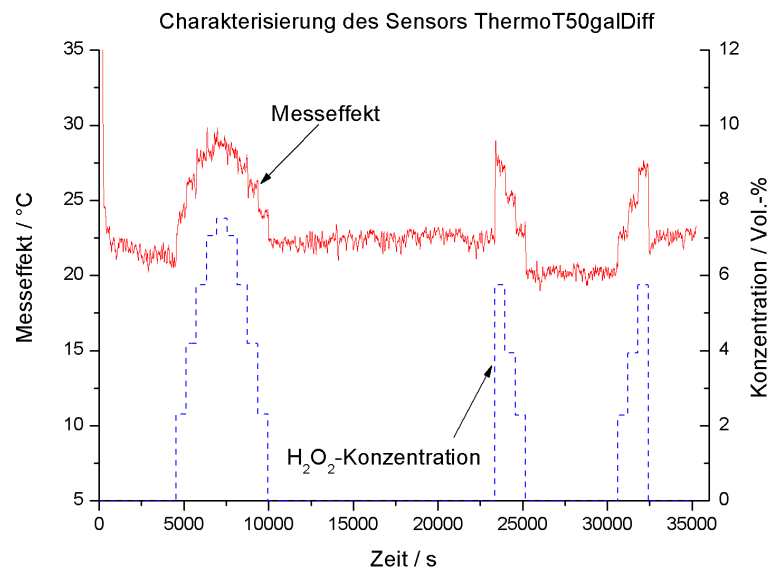
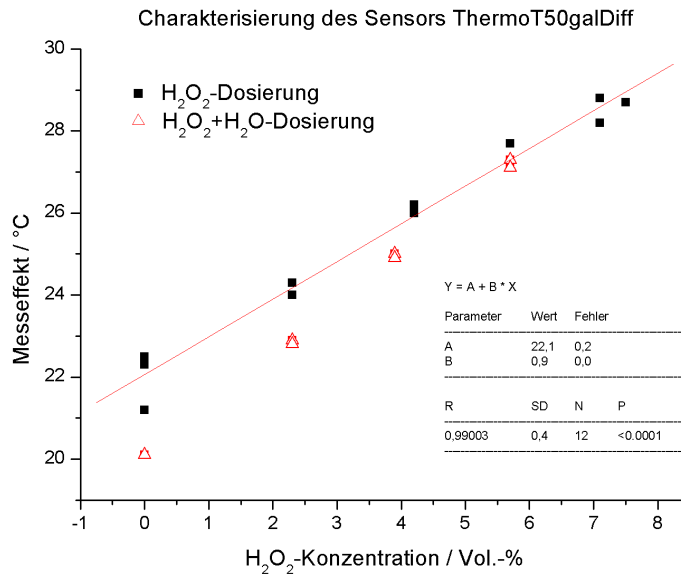


Abbildung 4.108.: Messeffekt des H_2O_2 -Sensors ThermoT50galDiff.

tragen (Dreiecke). Die mittlere Sensitivität beträgt $0,9^\circ\text{C}/\text{Vol.}\%$ mit einem Offset der Geraden von $22,1^\circ\text{C}$. Die Standardabweichung, mit der die Messpunkte um die Kalibriergerade verteilt sind, beträgt $0,4^\circ\text{C}$.

Abbildung 4.109.: Messpunkte und Kalibriergerade des H_2O_2 -Sensors ThermoT50galDiff.

Eine exemplarische Messung zur Untersuchung des Temperaturverhaltens (unterschiedliche Gastemperatur) dieses Sensors ist in Abbildung 4.110 dargestellt. Zu Beginn der Messung wurde die Gastemperatur auf 180°C eingeregelt und zum Zeitpunkt $t = 4529\text{ s}$ die Dosierung von $500\text{ }\mu\text{l/s}$ H_2O_2 für 7 h und 20 min durchgeführt. Während dieser Zeit wurde die Gastemperatur zunächst in 30°C -Schritten bis auf 330°C erhöht und dann wieder schrittweise auf 180°C abgesenkt. Jede Temperaturstufe wurde für jeweils 40 min realisiert.

In Abbildung 4.111 ist der über 50 Punkte geglättete Messeffekt, sowie die H_2O_2 -Konzentration und die eingestellte Gastemperatur dargestellt. Die verschiedenen Temperaturstufen sind auch im gemessenen Messeffekt wiederzufinden.

Die vor einem Temperaturwechsel gemessenen Temperaturwerte sind in Abbildung 4.112 gegenüber der eingestellten Gastemperatur aufgetragen. Es ergibt sich eine mittlere Temperaturempfindlichkeit von $-0,1^\circ\text{C}/^\circ\text{C}$.

In Abbildung 4.113 sind die Messpunkte an neun verschiedenen Messtagen abgebildet. Gezeigt sind alle Messpunkte, bei denen die Gaskonzentration sowie die Ausgangskonzentration (in der flüssigen Phase) variiert wurden. Zur Realisierung verschiedener Ausgangskonzentrationen wurde gleichzeitig H_2O und H_2O_2 dosiert.

Auf der Fotografie des Sensor nach dessen Vermessung (siehe Abbildung 4.114) unter

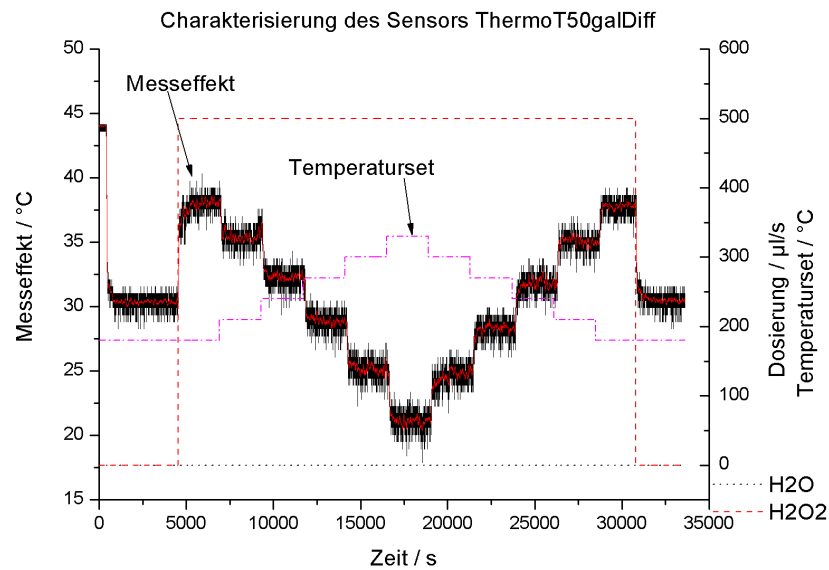


Abbildung 4.110.: Temperaturkurven zur Charakterisierung des Sensors ThermoT50galDiff bei unterschiedlichen Gastemperaturen.

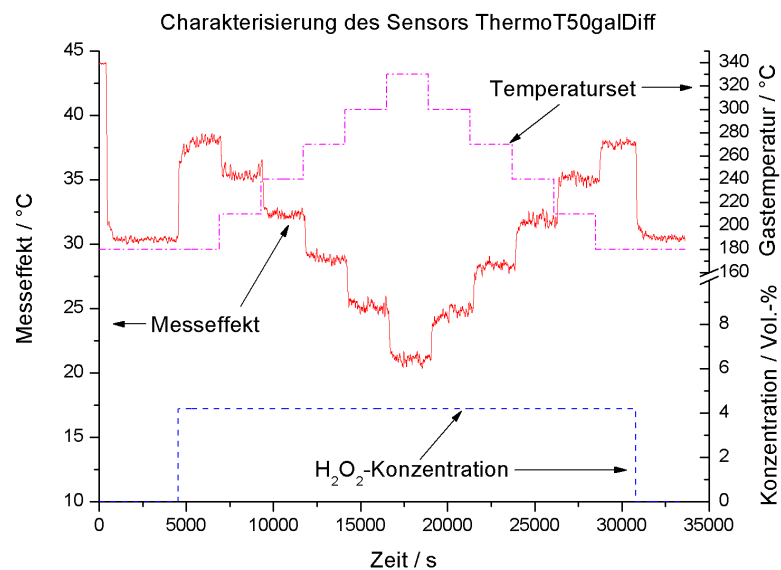


Abbildung 4.111.: Messeffekt des H_2O_2 -Sensors ThermoT50galDiff bei unterschiedlichen Gastemperaturen.

H_2O_2 -Atmosphäre ist zu erkennen, dass die schwarze Grundierung entfernt ist. Das „blasse“ Teflon auf dem TO-Sockel kommt durch eine zu dicke Auftragung des Teflons bei

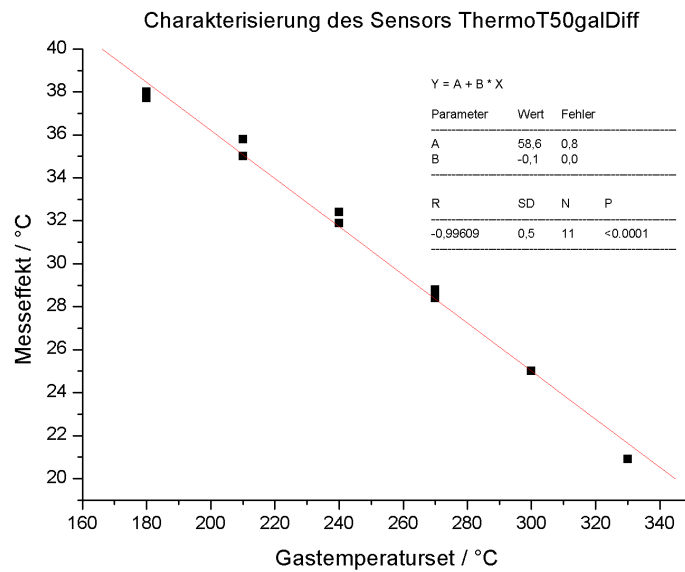


Abbildung 4.112.: Abhängigkeit des Messeffekts des H_2O_2 -Sensors ThermoT50galDiff bei verschiedenen Gastemperaturen.

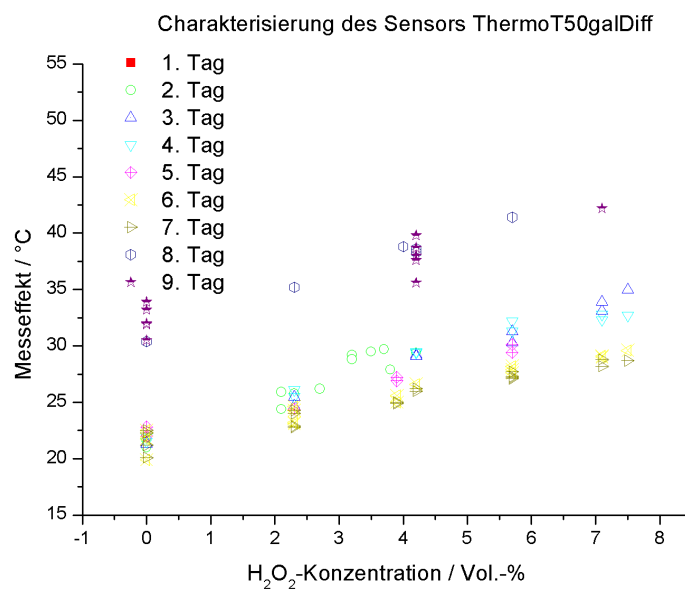


Abbildung 4.113.: Messpunkte des Sensors ThermoT50galDiff an neun verschiedenen Messtagen.

dessen Herstellung. Dies hat jedoch keinen Einfluss auf die Passivierungseigenschaften des Materials und ist unverändert zum Zustand unmittelbar nach dessen Herstellung.

Die Temperatursensoren sind weiterhin gleichmässig mit Teflon bedeckt und die zuvor aufgebraute Manganoxidschicht erscheint nicht verändert.

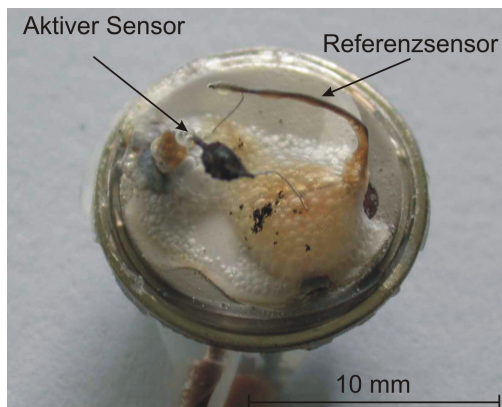


Abbildung 4.114.: Fotografie des Sensors ThermoT50galDiff nach dessen Vermessung unter H₂O₂-Atmosphäre.

4.5.2.4. Sensor Pt100Chip

In Abbildung 4.115 sind die Temperaturverläufe des H₂O₂-Sensors mit Pt100-Chipsensoren im TO-8 Gehäuse sowie die Dosierung von H₂O₂ und H₂O einer exemplarischen Messung, bei der zusätzlich die Ausgangskonzentration an H₂O₂ durch gleichzeitige Dosierung von H₂O₂ und H₂O variiert wurde, gezeigt. Zunächst wurde ab $t = 4530$ s H₂O₂ in 250 μ l/s-Schritten beginnend bei 250 μ l/s bis 1000 μ l/s über 1100 μ l/s und zurück von 1000 μ l/s bis 250 μ l/s für jeweils 10 min zum Gasstrom zugegeben. Nach 3 h 42 min *keiner* Dosierung wurde ab $t = 23\,354$ s mit der Dosierung verschiedener Ausgangskonzentrationen bei gleichbleibender Dosiermenge begonnen. Hierzu wurden für jeweils 10 min 750 μ l/s H₂O₂ und 0 μ l/s H₂O (35 %), 517 μ l/s H₂O₂ und 233 μ l/s H₂O (25 %), 300 μ l/s H₂O₂ und 450 μ l/s H₂O (15 %) und dann für 5400 s 750 μ l/s H₂O (0 %) dosiert. Anschliessend wurden wieder aufsteigend Ausgangskonzentrationen von 15 %, 25 % und 35 % realisiert.

Das über 50 Punkte geglättete Differenzsignal der beiden Temperatursensoren ist zusammen mit der erzielten H₂O₂-Konzentration in Abbildung 4.116 aufgetragen. Es sind deutlich die Temperaturstufen bei den verschiedenen Konzentrationen und zusätzlich eine um ca. 3 °C erhöhte Temperatur bei der Dosierung von Wasser im Zeitraum von $t = 25\,166$ s bis $t = 30\,602$ s zu erkennen.

Vor einem Konzentrationswechsel wurde jeweils ein Messwert gewählt und zum Aufstellen einer Kalibrierfunktion über der jeweiligen Konzentration an H₂O₂ aufgetragen. Diese

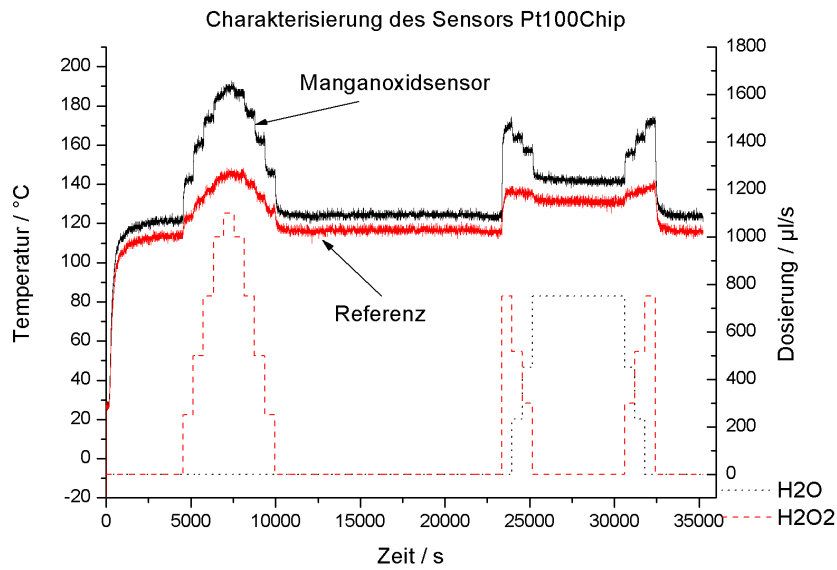


Abbildung 4.115.: Temperaturkurven zur Charakterisierung des H_2O_2 -Sensors Pt100Chip.

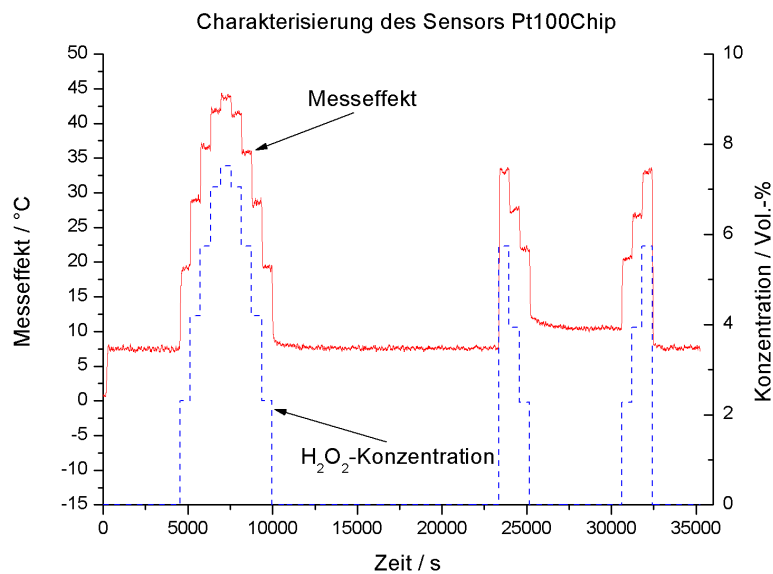


Abbildung 4.116.: Messeffekt des H_2O_2 -Sensors Pt100Chip.

Punkte, sowie die berechnete Kalibriergerade, sind in Abbildung 4.117 dargestellt. Die Steigung der Geraden beträgt $4,6^\circ C/Vol.-%$, der Offset $8,9^\circ C$ und die Standardabweichung, mit der die Messpunkte um die Gerade verteilt sind, $1,3^\circ C$.

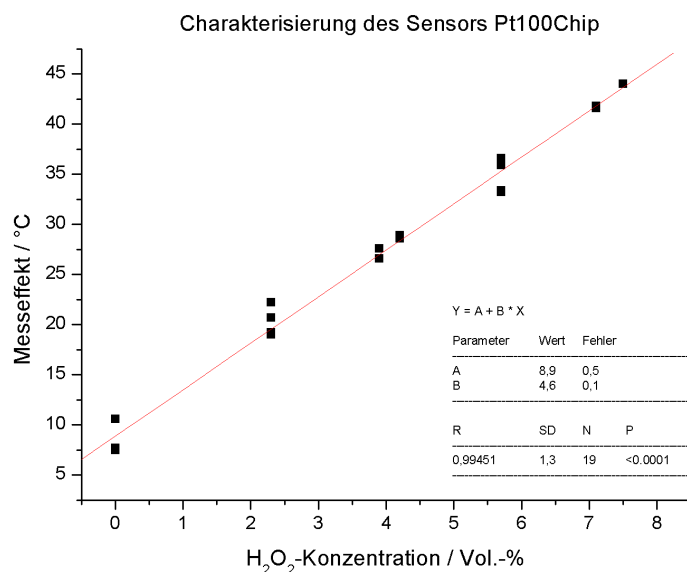


Abbildung 4.117.: Messpunkte und Kalibriergerade des H_2O_2 -Sensors Pt100Chip.

Eine weitere Messung, in welcher der Einfluss der Medientemperatur auf das Sensorsignal untersucht wurde, ist in Abbildung 4.118 gezeigt. Hier wurden bei einer kontinuierlichen Dosierung von $500 \mu\text{l/s}$ H_2O_2 ab $t = 4026 \text{ s}$ die Gastemperaturen variiert. Beginnend bei 180°C wurden die Temperaturen für je 40 min um jeweils 30°C bis 330°C gesteigert und anschliessend wieder auf 180°C verringert. Ab $t = 30\,600 \text{ s}$ wurde die Dosierung von H_2O_2 beendet.

Der resultierende Messeffekt, sowie die H_2O_2 -Konzentration und die eingestellte Gastemperatur sind in Abbildung 4.119 dargestellt. Das Sensorsignal weist eine leicht fallende Tendenz auf und hat einen sinusförmigen Verlauf.

Die erzielten Differenztemperaturen vor einem Temperaturwechsel und die berechnete Fitfunktion sind in Abbildung 4.120 gegenüber der eingestellten Temperatur aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die bei aufsteigender Temperatur erreichten Messwerte höhere Absolutwerte aufweisen, als die bei absteigender Temperatur. Die mittlere Empfindlichkeit beträgt $-0,008^\circ\text{C}/^\circ\text{C}$.

In Abbildung 4.121 sind die Messpunkte an neun verschiedenen Messtagen gezeigt. Dargestellt sind alle Messpunkte, bei denen die Gaskonzentration sowie die Ausgangskonzentration (in der flüssigen Phase) variiert wurden. Zur Realisierung verschiedener Ausgangskonzentrationen wurde gleichzeitig H_2O und H_2O_2 zudosiert.

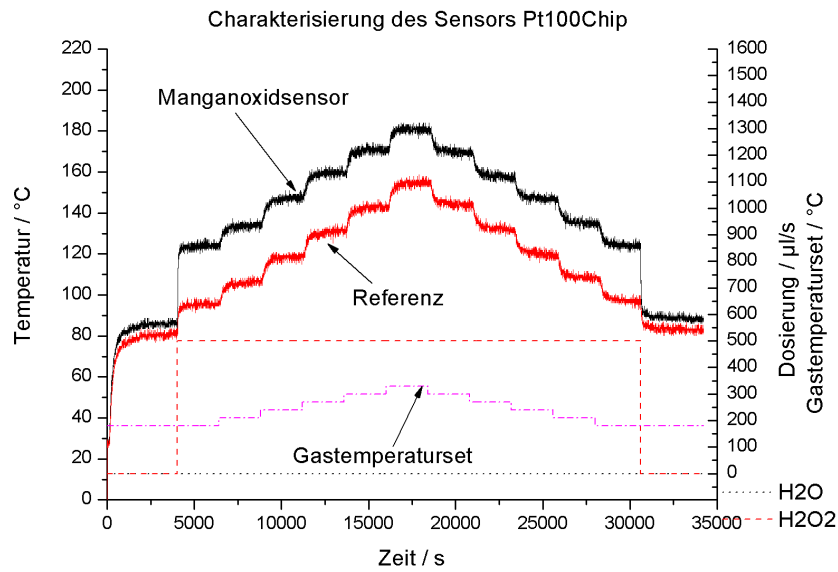


Abbildung 4.118.: Temperaturkurven zur Charakterisierung des H_2O_2 -Sensors Pt100Chip bei verschiedenen Gastemperaturen.

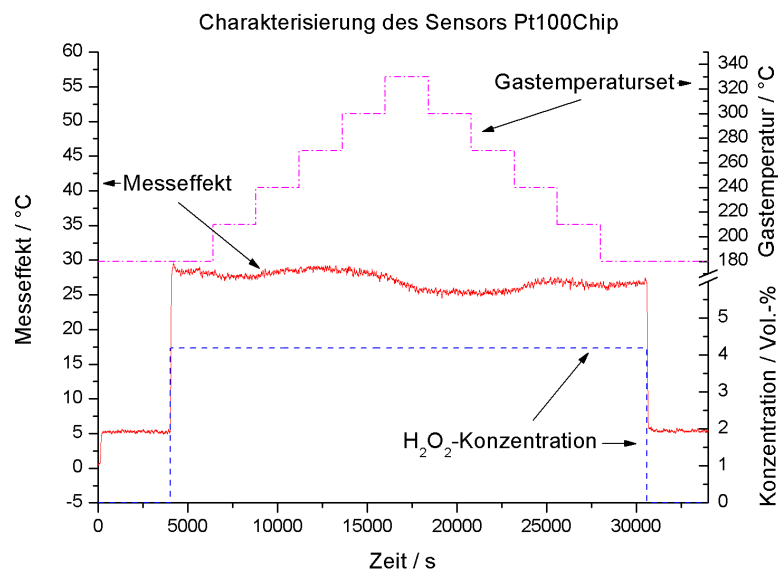


Abbildung 4.119.: Messeffekt des H_2O_2 -Sensors Pt100Chip bei verschiedenen Gastemperaturen.

In Abbildung 4.122 ist die Fotografie eines Sensors nach Verwendung im H_2O_2 -Gasstrom gezeigt. Die schwarze Grundierung ist auf dem TO-Sockel und den Temperatursensoren

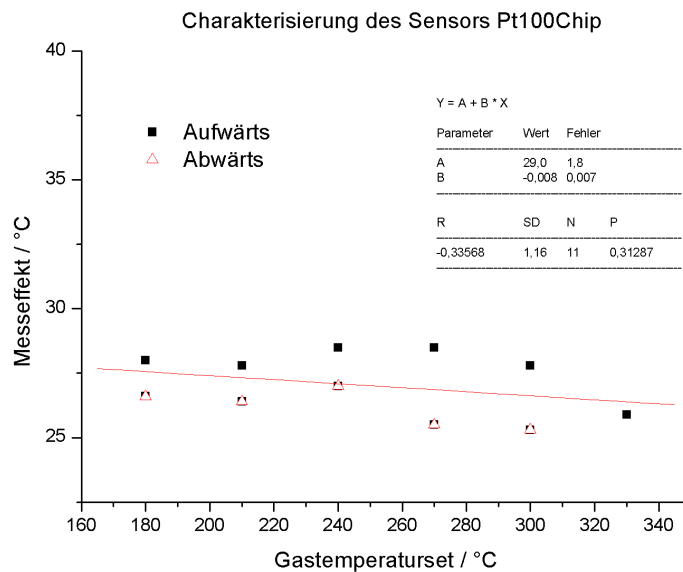


Abbildung 4.120.: Messpunkte des H_2O_2 -Sensors Pt100Chip bei unterschiedlichen Gastemperaturen.

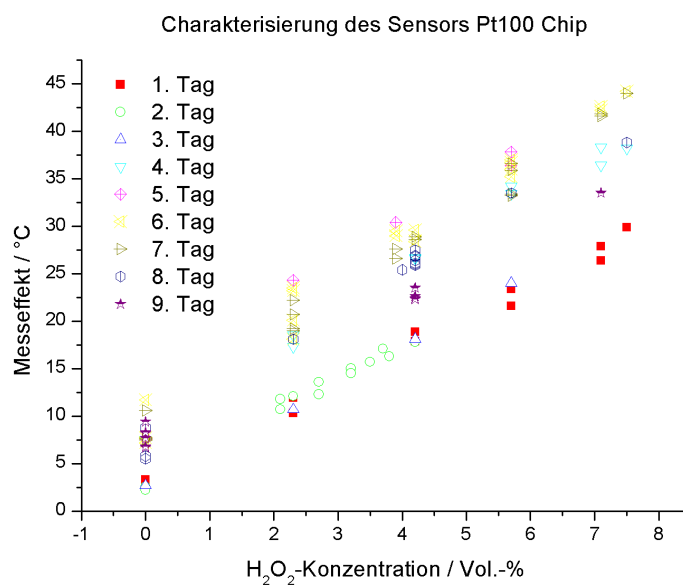


Abbildung 4.121.: Kalibrierpunkte des H_2O_2 -Sensors Pt100Chip an neun verschiedenen Messtagen.

teilweise nicht mehr zu erkennen. Die Teflonschicht weist leichte Risse auf und hebt sich in kleinen Bereichen vom Sockel und dem mit Manganoxid bedeckten Temperatursensor ab.

Die Manganoxidschicht erscheint unverändert zu dem Zustand unmittelbar nach dessen Applikation auf dem Temperatursensor.

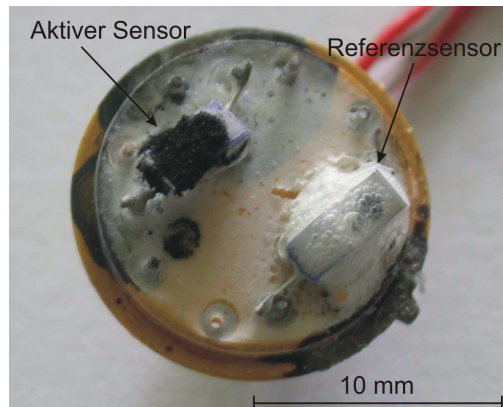


Abbildung 4.122.: Fotografie des Sensors Pt100Chip nach dessen Kontakt zu H_2O_2 .

5. Diskussion

5.1. Simulation des Zerfalls von H_2O_2

Mittels einer numerischen Simulation wurde der homogene Zerfall von H_2O_2 in der Gasphase berechnet (siehe Kapitel 3.1). Es wurden im Wesentlichen zwei Verfahren verglichen: Die klassische Methode mit 4 Reaktionsgleichungen und eine Methode, bei der 25 Reaktionen berücksichtigt wurden. Mittels der Simulation kann abgeschätzt werden, wie hoch der H_2O_2 -Zerfall während der Verdampfung im Versuchsstand ist.

Unter Berücksichtigung der klassischen Theorie konnte ein Zerfall des H_2O_2 bei Temperaturen über 400°C berechnet werden (siehe Abbildung 4.2). Dies konnte unter Verwendung der 25 Reaktionen (siehe Abbildung 4.4) bestätigt werden. In Abbildung 5.1 ist der Zerfall bei den unterschiedlichen Temperaturen für die beiden Theorien dargestellt.

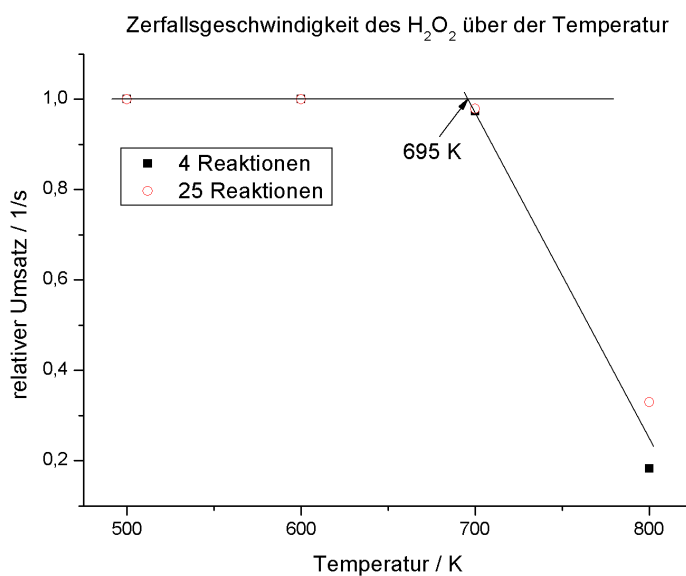


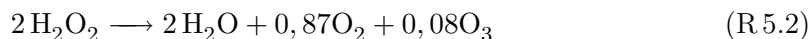
Abbildung 5.1.: Simulierter H_2O_2 -Zerfall bei unterschiedlichen Temperaturen.

Hier wird die „Zerfallsgrenze“ zu 695 K (422 °C) für beide Theorien bestimmt, was mit der „Lehrbuchmeinung“, dass der homogene Zerfall von H_2O_2 bei 400 °C einsetzt, übereinstimmt.

Während die klassische Theorie Stoffumsätze nach der Nettogleichung

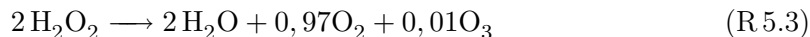


aufweist (siehe Kapitel 3.1), zeigt die erweiterte Theorie eine Nettogleichung, die im wesentlichen die zusätzliche Produktion von O_3 mit einbezieht. Aufgrund der Stoffumsätze, welche sich bei dieser Theorie und einer Dosierung von 250 µl/s H_2O_2 ergeben, müsste die Nettogleichung folgendermassen gestaltet werden:



Hierin ergibt sich ein Fehler von 0,05 % O_3 , welches in weiteren Verbindungen (z.B. OH) berücksichtigt werden könnte.

Bei der Dosierung von 1100 µl/s H_2O_2 wird das Verhältniss der gebildeten Stoffe verschoben und es wird wesentlich weniger Ozon gebildet, so dass sich Reaktion R 5.2 an Reaktion R 5.1 annähert:



Vergleicht man die Abbildungen 4.3 und 4.5 miteinander, fällt auf, dass das Verhältniss der Komponenten N_2 , H_2O_2 , H_2O und O_2 auf Grund der unterschiedlichen Dosiermenge verschoben ist und ursächlich für die Unterschiede der Reaktionen ist.

In Kapitel 3.2.1 wurde gezeigt, dass die maximale Gastemperatur im Mittel 310 °C nicht überschreitet und lediglich in den Randbereichen in der Heizung höhere Temperaturen zu erwarten sind. Desweiteren beträgt die Verweilzeit des Gases in der Heizung lediglich 23 ms, so dass kein wesentlicher Reaktionsumsatz erzielt werden kann (vgl. hierzu Abbildung 4.4). Für die Berechnung der H_2O_2 -Konzentration an der Auslassdüse kann davon ausgegangen werden, daß nur eine unwesentliche Menge an H_2O_2 zerfällt.

Auf Grund der erweiterten Theorie und des charakteristischen Ozongeruchs an dem Versuchsstand während der Dosierung von H_2O_2 , ist zu vermuten, dass auch beim katalytischen Zerfall von H_2O_2 in Luft in geringen Mengen Ozon entsteht.

5.2. H_2O_2 -Empfindlichkeit handelsüblicher Gassensoren

Die Empfindlichkeit über die Messreihen b (Variation der H_2O_2 -Gaskonzentration durch unterschiedliche Dosierung) und c (Variation der Ausgangskonzentration an H_2O_2) des Halbleitergassensors **TGS 816** sind in Abbildung 5.2 dargestellt. Die Messwerte während der mikrobiologischen Untersuchungen (x) wurden hierin nicht berücksichtigt, da zwischen den Messreihen eine Sensordrift auftrat. Dies ist an dem Offset der relativen Widerstände bei gleichen H_2O_2 -Konzentrationen in Abbildung 4.7 zu erkennen.

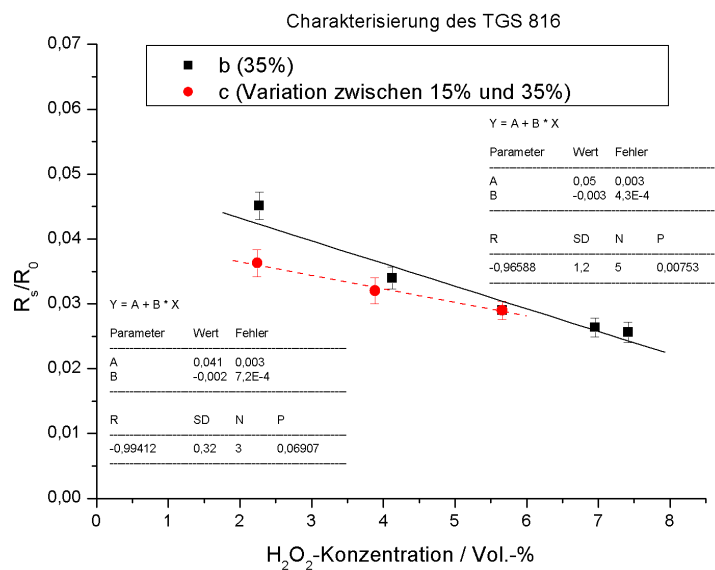


Abbildung 5.2.: H_2O_2 -Empfindlichkeit des TGS 816.

Der Sensor weist bei einer 35 %igen Ausgangskonzentration H_2O_2 eine mittlere Sensitivität von $-0,003 (\text{Vol.-%})^{-1}$ auf, welche durch eine Veränderung der Ausgangskonzentration auf $-0,002 (\text{Vol.-%})^{-1}$ verringert wird. Bei geringerer Ausgangskonzentration steigt der relative Wasseranteil im Gas und die aktiven Oberflächenplätze der Sensoroberfläche werden vermehrt mit Wassermolekülen besetzt, wodurch eine geringere Anzahl an H_2O_2 -Molekülen zur Signalgenerierung beitragen können. Eine H_2O_2 -Konzentrationsbestimmung lässt sich wegen der Standardabweichung der Messsignale von bis zu 0,002 mit einer maximalen Genauigkeit von 2 Vol.-% bestimmen. Der Sensor weist eine geringe Temperaturempfindlichkeit auf, welche in weiteren (nicht dargestellten) Experimenten untersucht wurde. Diese liegt aber im Toleranzbereich der Messunsicherheit dieses Sensors und kann daher vernachlässigt werden.

In Abbildung 5.3 sind die H_2O_2 -Empfindlichkeiten des Halbleitergassensors **TGS 823** mit deren Standardabweichung bei unterschiedlichen H_2O_2 -Konzentrationen aufgetragen. Bei diesem Sensor ist keine eindeutige Drift zu erkennen und die Streuung der Messsignale in Abbildung 4.8 führt zu den hohen Standardabweichungen der einzelnen Messpunkte in Abbildung 5.3.

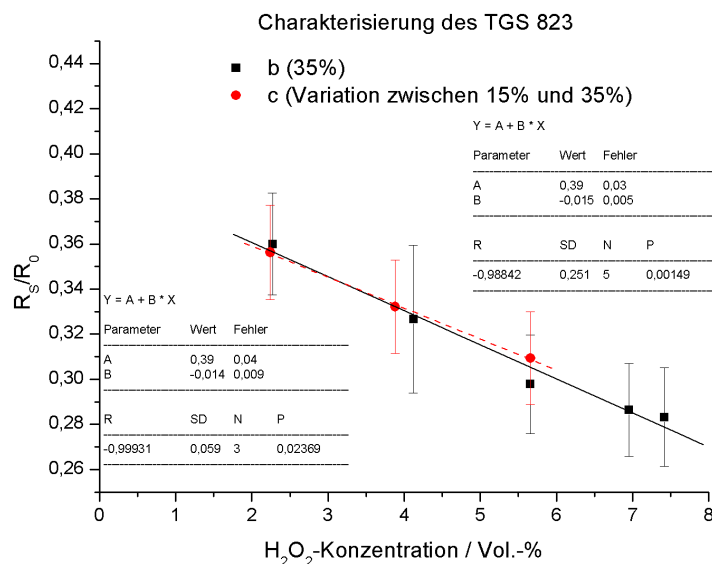
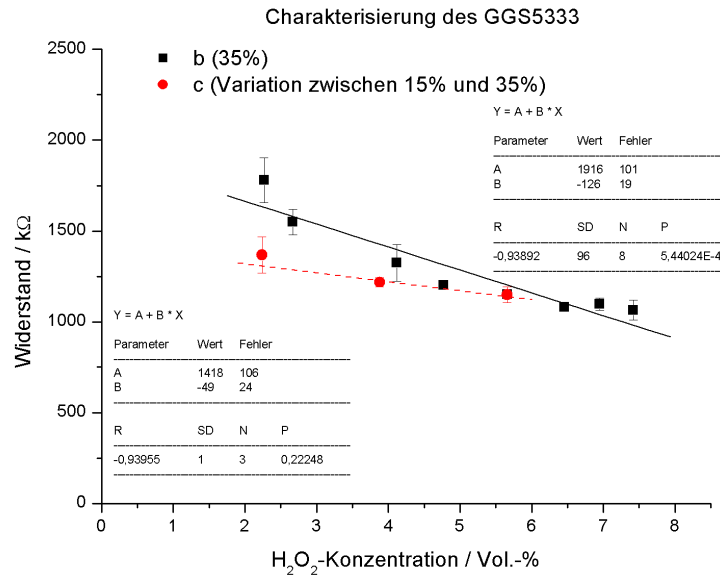


Abbildung 5.3.: H_2O_2 -Empfindlichkeit des TGS 823.

Die mittleren Sensitivitäten für diesen Sensor sind für die Messreihen b (Variation der H_2O_2 -Gaskonzentration durch unterschiedliche Dosierung) und c (Variation der Ausgangskonzentration an H_2O_2) mit $-0,015 (\text{Vol.}\%)^{-1}$ und $-0,014 (\text{Vol.}\%)^{-1}$ für beide Messreihen sehr ähnlich. Die Standardabweichung beträgt allerdings bis zu 0,03, was zu einer Ungenauigkeit in der H_2O_2 -Bestimmung von bis zu 4 Vol.-% führt. Auch dieser Sensor weist eine zu vernachlässigende Temperaturempfindlichkeit auf.

Die mittlere Empfindlichkeit des Sensorsignals des heizungsgeregelten Halbleitergassensors **GGS5333T** für die Messreihen b (Variation der H_2O_2 -Gaskonzentration durch unterschiedliche Dosierung) und c (Variation der Ausgangskonzentration an H_2O_2) ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Die einzelnen Punkte mit deren Standardabweichungen wurden aus den Daten, welche in Abbildung 4.9 dargestellt sind, ermittelt.

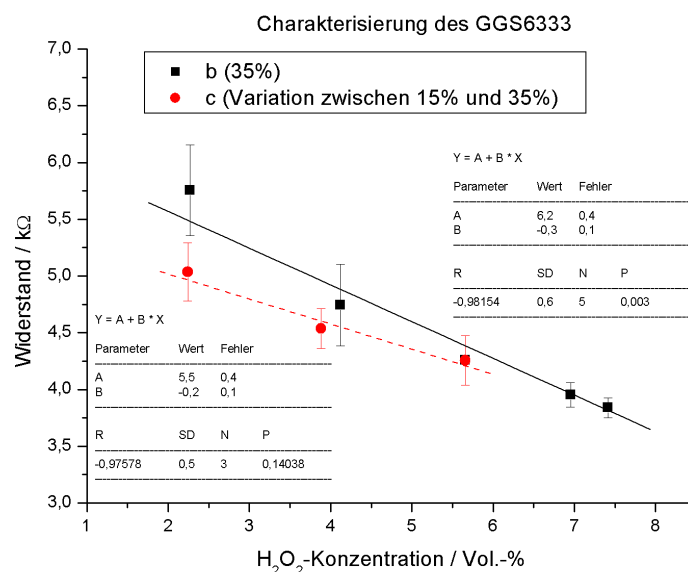
Die Empfindlichkeit dieses Sensors beträgt $-126 \Omega/\text{Vol.}\%$ bei einer H_2O_2 -Ausgangskonzentration von 35 % und lediglich $-49 \Omega/\text{Vol.}\%$ bei der Variation der Ausgangskonzentration (gleichzeitige Dosierung von H_2O_2 (35 %) und Wasser). Die Verminderung der

Abbildung 5.4.: H_2O_2 -Empfindlichkeit des GGS5333.

Sensitivität ist durch die konkurrierenden Wasser- und H_2O_2 -Moleküle um freie Oberflächenplätze zu erklären. Auf Grund der Standardabweichung bei 2,3 Vol.-% von 123 Ω beträgt die höchste Genauigkeit in der H_2O_2 -Bestimmung 2 Vol.-%. Durch die interne Heizungsregelung weist dieser Sensor keine Temperaturempfindlichkeit bei der Anwesenheit von H_2O_2 auf.

Die mittleren Empfindlichkeiten über die Messreihen b (Variation der H_2O_2 -Gaskonzentration durch unterschiedliche Dosierung) und c (Variation der Ausgangskonzentration an H_2O_2) des Halbleitergassensors **GGS6333T** sind in Abbildung 5.5 dargestellt. Hierzu wurden die Daten, welche sich aus Abbildung 4.10 ergeben (ohne Berücksichtigung der Messreihe x (mikrobiologische Untersuchungen)), verwendet.

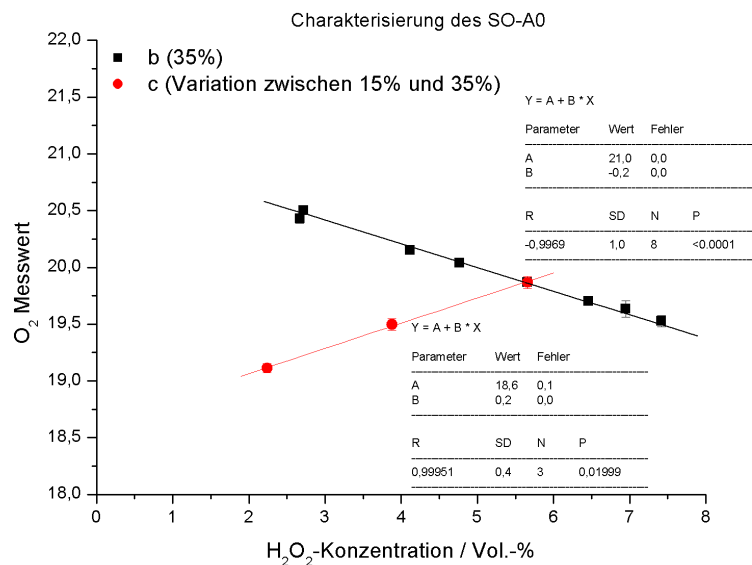
Die mittlere Empfindlichkeit beträgt $-300 \Omega/\text{Vol.-%}$ bei Messreihe b und $-200 \Omega/\text{Vol.-%}$ für Messreihe c. Auch hier ist die geringere Sensitivität bei der Variation der Ausgangskonzentration in der Konkurrenz der H_2O_2 -Moleküle mit den Wassermolekülen um freie Oberflächenplätze zu begründen. Wegen der maximalen Standardabweichung von 400 Ω (bei 2,3 Vol.-%) kann mit diesem Sensor eine H_2O_2 -Konzentrationsbestimmung mit einer maximalen Genauigkeit von 2,7 Vol.-% durchgeführt werden. Auf Grund der aktiven Temperaturregelung dieses Sensors weist auch dieser keine Temperaturempfindlichkeit bei Anwesenheit von H_2O_2 auf.

Abbildung 5.5.: H₂O₂-Empfindlichkeit des GGS6333.

In Abbildung 5.6 sind die H₂O₂-Empfindlichkeiten des Festkörperelektrolytsensors **SO-A0** bei unterschiedlichen H₂O₂-Konzentrationen aufgetragen. Die mittleren Empfindlichkeit des Sensors bei den Messreihen b (Variation der H₂O₂-Gaskonzentration durch unterschiedliche Dosierung) und c (Variation der Ausgangskonzentration an H₂O₂) sind ebenfalls dargestellt.

Für Messreihe b ergibt sich eine H₂O₂-Sensitivität von $-0,2\%/Vol.-%$ und für Messreihe c von $0,2\%/Vol.-%$. Auch hier ist die Konkurrenz der Wassermoleküle um aktive Plätze an der Sensoroberfläche für die Veränderung der Empfindlichkeit verantwortlich. Die maximale Standardabweichung dieses Sensors beträgt maximal $0,07\%$ vom O₂-Messwert; dadurch beträgt der Fehler einer H₂O₂-Bestimmung im günstigsten Fall $0,7\,Vol.-%$. Bei geringen Änderungen der Ausgangskonzentration kann dieser Messwert allerdings nicht erreicht werden. Auch dieser Sensor weist keine Empfindlichkeit von der Gastemperatur auf.

Abschliessend kann festgestellt werden, dass sich diese handelsüblichen Gassensoren auf Grund deren hohen Standardabweichung der einzelnen Messpunkte (insbesondere der Halbleitergassensoren) sowie der hohen Abhängigkeit von der H₂O₂-Ausgangskonzentration u.a. des Festkörperelektrolytsensors ohne zusätzliche Massnahmen nicht für die Realisierung eines H₂O₂-Gassensors für die Überwachung von industriellen Sterilisationsprozessen eignen.

Abbildung 5.6.: H_2O_2 -Empfindlichkeit des SO-A0.

5.3. Bestimmung der mikrobiologischen Tötungsrate mit handelsüblichen Sensoren

Während den Untersuchungen zur mikrobiologischen Tötungsrate wurden die Signale der kommerziell erhältlichen Sensoren (siehe Tabelle 3.1) aufgenommen. Mit Hilfe der Ergebnisse aus Kapitel 4.2 und 4.3 sollte untersucht werden, in wie weit sich diese Sensoren zur Bestimmung der mikrobiologischen Tötungsrate eignen können.

In Abbildung 5.7 sind die normierten Sensorsignale des **TGS 816** über der ermittelten logarithmischen Tötungsrate (log-Rate) bei den verschiedenen Betriebszuständen aufgetragen. Im Bereich von log-Rate = 1 bis log-Rate = 7 kann der Zusammenhang zwischen dem Sensorsignal und der Tötungsrate mit einem linearen Fit, ausser bei der Variation der Dosis, berechnet werden. Die Standardabweichung der Messpunkte um die Gerade beträgt 0,0021/log – Rate. Bei der Steigung der Geraden von 0,0041/log – Rate beträgt die Unsicherheit in der Bestimmung der Tötungsrate eine log-Rate. Unterhalb der log-Rate von 1 steigt das Sensorsignal stark an und weist für *keine* Tötungsrate Werte >0,2 auf. Eine Unterscheidung zwischen *keiner* Tötungsrate und einer einsetzenden mikrobiologischen Wirksamkeit des Gases kann nachvollzogen werden.

Bei der Veränderung der Dosis wurde die auf die mikrobiologischen Proben einwirkende

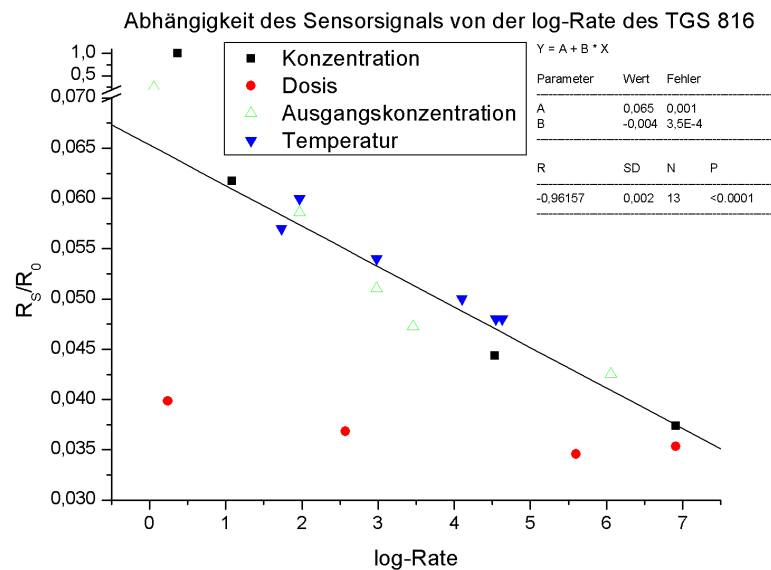


Abbildung 5.7.: Sensorsignal des TGS 816 über den bei verschiedenen Betriebszuständen erreichten Tötungsraten (log-Raten).

Gasmenge variiert, ohne die H_2O_2 -Konzentration zu beeinflussen. In Folge dessen variiert einerseits die Tötungsrate in Abhängigkeit der Dosis (vgl. Abbildung 4.13), jedoch nicht das Sensorsignal (vgl. Abbildung 5.7). Für den Fall der Dosisveränderung lässt sich mittels dieses Sensors keine eindeutige Abhängigkeit von der Tötungsrate bestimmen.

In Abbildung 5.8 sind die normierten Widerstände des **TGS 823** gegenüber der mikrobiologischen Tötungsrate aufgetragen. Die Streuung der Messwerte für alle Variationen (Dosis, Gaskonzentration, Ausgangskonzentration und Temperatur) ist sehr hoch und es lässt sich kein Zusammenhang zwischen der Tötungsrate und dem Sensorsignal herstellen.

Die Widerstände des **GGS5333** für die verschiedenen Variationen der Gaszusammensetzung sind in Abbildung 5.9 und in Abbildung 5.10 sind die Widerstände des **GGS 6333** über der mikrobiologischen Tötungsrate aufgetragen. Auf Grund der Software-geregelten Heizung dieser beiden Sensoren ist die bei den zuvor diskutierten TGS-Sensoren erkennbare Abhängigkeit des Sensorsignals von der log-Rate bei der Temperaturvariation hier nicht mehr erkennbar. Beide Sensoren weisen bei der Temperaturveränderung und der Dosisvariation nahezu konstante Werte auf. Eine Korrelation des Sensorsignals ist für den GGS 5333 allenfalls für die Ausgangskonzentration und die Gaskonzentration für H_2O_2 sinnvoll. Bei dem GGS 6333 treten aber auch für diese beiden Fälle hohe Streuungen der Messwerte auf, so dass sich dieser Sensor nicht für eine Korrelation eignet.

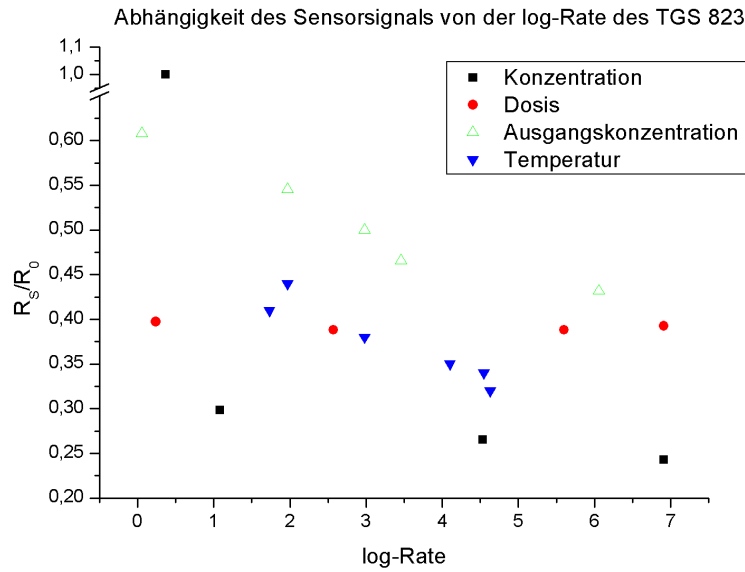


Abbildung 5.8.: Sensorsignal des TGS 823 über den bei verschiedenen Betriebszuständen erreichten Tötungsraten (log-Raten).

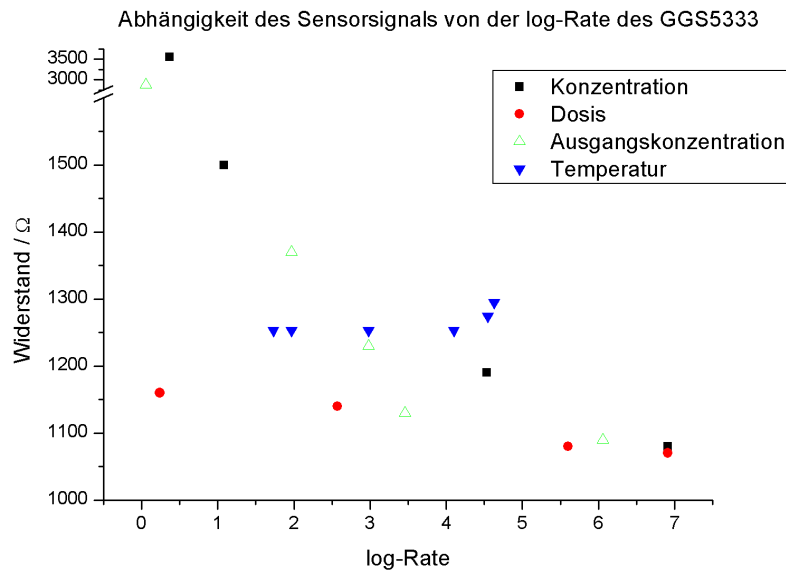


Abbildung 5.9.: Sensorsignal des GGS5333 über den bei verschiedenen Betriebszuständen erreichten Tötungsraten (log-Raten).

In Abbildung 5.11 sind die Sensorsignale des **SO-A0** über der erzielten Tötungsrate bei den verschiedenen Betriebszuständen aufgetragen. Für diesen Sensor könnten Korrelati-

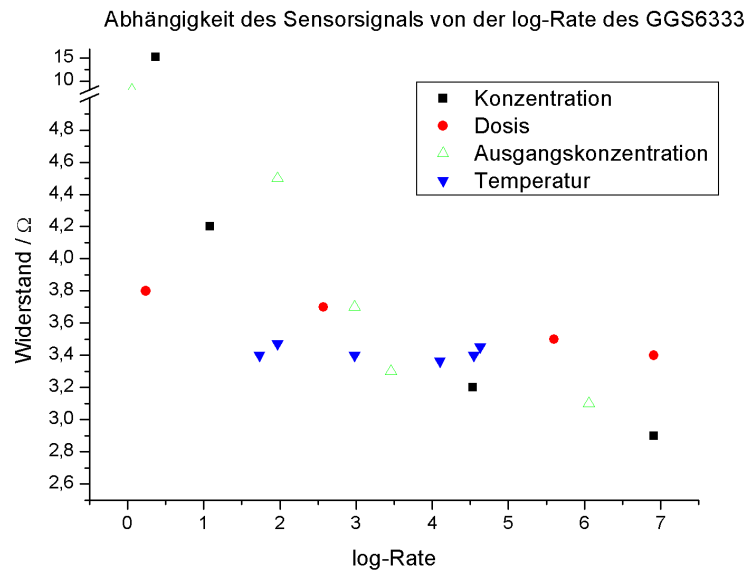


Abbildung 5.10.: Sensorsignal des GGS6333 über den bei verschiedenen Betriebszuständen erreichten Tötungsraten (log-Raten).

onsfunktionen für jeden einzelnen Fall bestimmt werden, aber ein eindeutiger Zusammenhang über mehrere Variationen besteht nicht. Auch dieser Sensor ist nicht direkt für die Bestimmung der Tötungsrate geeignet.

Der TGS816 weist als einziger untersuchter, kommerzielle Gassensor bei der Variation der H_2O_2 -Ausgangskonzentration, der H_2O_2 -Gaskonzentration und der Gastemperatur eine eindeutige Abhängigkeit von der log-Rate auf. Bei diesem Sensor und allen anderen untersuchten Gassensoren ist jedoch keine Korrelation zur log-Rate bei einer Dosisveränderung erkennbar. Ohne weitere Massnahmen ist mit den einzelnen Gassensoren keine Bestimmung der mikrobiologischen Tötungsrate möglich.

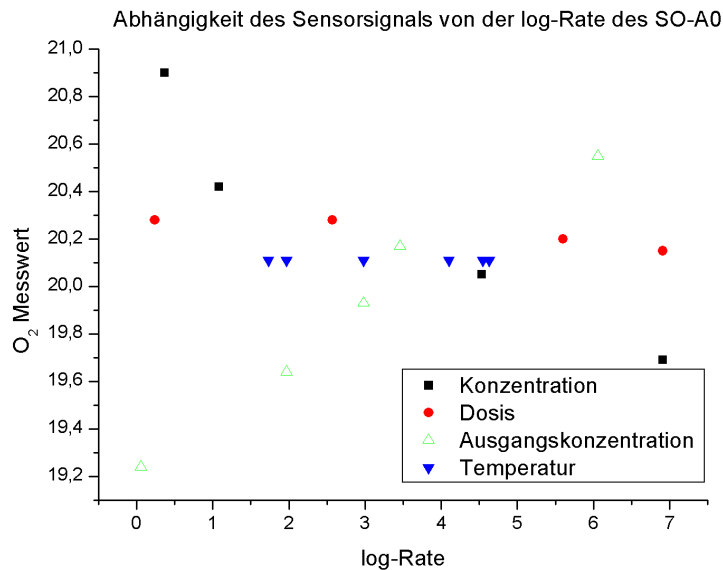


Abbildung 5.11.: Sensorsignal des SO-A0 über den bei verschiedenen Betriebszuständen erreichten Tötungsraten (log-Raten).

5.4. Untersuchung verschiedener Materialien im 3-Sensoraufbau

Im 3-Sensoraufbau wurden verschiedene Materialien auf deren Eignung als Passivierungsmaterial oder als Katalysator für die Realisierung eines H_2O_2 -Sensors untersucht.

5.4.1. Einzelbetrachtung der Passivierungsmaterialien

Hier werden die Eigenschaften aller Materialien zunächst einzeln und später vergleichend betrachtet.

5.4.1.1. Stahl

In Abbildung 4.17 ist der über 50 Punkte geglättete (nicht erwünschte) Messeffekt am Stahlsensor dargestellt. Der Signalverlauf ist stark verrauscht und von Drifterscheinungen überlagert. Zum Aufstellen einer Kalibrierfunktion wurden Messpunkte vor einem Konzentrationswechsel benutzt. Die resultierenden Punkte und die berechnete Kalibriergerade sind in Abbildung 4.18 dargestellt. Die Punkte sind stark gestreut und lassen

keinen eindeutigen, linearen Kurvenverlauf erkennen (Standardabweichung von $1,8^{\circ}\text{C}$). Es konnte gezeigt werden, dass sich Stahl *nicht* als Referenzmaterial eignet, da hiermit eine mittlere Sensitivität gegenüber H_2O_2 von $1,3^{\circ}\text{C}/\text{Vol.}\%$ erreicht wird. Bei der optischen Charakterisierung zeigte sich zudem eine starke Korossionsbildung des Stahls auf Grund der oxidierenden Eigenschaften des H_2O_2 . Durch diese Oxidschicht tritt ein sehr unspezifischer Zerfall des H_2O_2 an der Stahloberfläche auf.

5.4.1.2. Teflon

Die Ergebnisse bezüglich der unerwünschten katalytischen Aktivität der Stahloberfläche zeigen, dass es unbedingt notwendig ist, auf dem Stahl eine zusätzliche, geeignete Passivierungsschicht aufzubringen. Hierfür schien Teflon mit seinen Eigenschaften ein gutes Material zu sein. In Abbildung 5.12 sind Fotos eines stahlummantelten Sensors vor der Beschichtung mit Teflon 5.12(a) und mit einer Teflonschicht 5.12(b) dargestellt. In Abbildung 5.12(a) ist ein rötliches Oxid zu erkennen, welches durch den Einfluss von H_2O_2 und Wasser über mehrere Monate entstehen konnte. Die Zerfallswahrscheinlichkeit von Wasserstoffperoxid an solch einer Oberfläche ist sehr hoch.

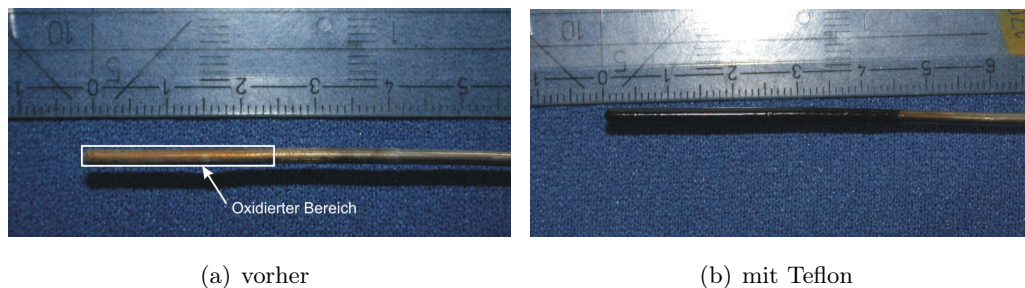


Abbildung 5.12.: Bilder des Edelstahl gemantelten Sensors vor der Beschichtung (a) mit Teflon und nachher (b).

Teflon zeigt zunächst, unmittelbar nach der Aufbringung auf der Sensoroberfläche, eine gewisse katalytische Aktivität. Zum Zeitpunkt der ersten Dosierung von $500\text{ }\mu\text{l/s}$ H_2O_2 in Abbildung 4.21 zum Zeitpunkt $t = 6800\text{ s}$, steigt der berechnete Messeffekt von $0,0^{\circ}\text{C}$ auf $3,8^{\circ}\text{C}$ an. Dies würde einer Empfindlichkeit von $0,9^{\circ}\text{C}/\text{Vol.}\%$ H_2O_2 entsprechen. Im weiteren Verlauf der Messung fällt der Messeffekt jedoch stetig ab, nahezu unabhängig von Temperatur- und H_2O_2 -Konzentrationsänderungen. Bei gleichen Bedingungen ($\vartheta = 180^{\circ}\text{C}$ und $4,2\text{ Vol.}\%$) beträgt die Temperaturerhöhung gegen Ende der Messung ($t = 26\,765\text{ s}$) lediglich noch $0,6^{\circ}\text{C}$. Der Messeffekt bei *keiner* Dosierung, unmittelbar da-

nach, beträgt $0,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ und die Empfindlichkeit somit nur noch $7 \times 10^{-2}\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{Vol.}\text{-}\%$ H_2O_2 . Während der 5,5 stündigen Messung tritt ein Konditionierungseffekt auf, der die H_2O_2 -Empfindlichkeit drastisch senkt. Eine weitere Messung zeigt, dass die Konditionierung nachhaltig vorhanden ist. In Abbildung 4.23 sind verschiedene Betriebszustände durch Variationen der Gastemperatur und der H_2O_2 - und H_2O -Dosierung erreicht. Zu Anfang der Messung, bei $t = 7920\text{ s}$, beträgt der berechnete Messeffekt $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ und bei der erstmaligen Dosierung von $500\text{ }\mu\text{l/s}$ H_2O_2 ($4,2\text{ Vol.}\text{-}\%$), $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ und bei der letztmaligen Dosierung von $500\text{ }\mu\text{l/s}$ H_2O_2 , $0,3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dies würde einer Empfindlichkeit zwischen $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{Vol.}\text{-}\%$ und $7 \times 10^{-2}\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{Vol.}\text{-}\%$ entsprechen. Bei jeglicher Dosierung von Wasser entsteht kein entsprechender Messeffekt.

Dieses Material scheint sich folglich als Passivierungsmaterial zu eignen. Dies wird gestützt durch den Sachverhalt, dass der mit Teflon passivierte Regelsensor des Versuchstandes über mehr als 12 Monate stabil funktionierte und reproduzierbare Werte für die Regelung der Gastemperatur lieferte.

5.4.1.3. Nickel: galvanisch

Die galvanisch abgeschiedene Nickelschicht verursacht bei der erstmaligen Dosierung von H_2O_2 zunächst einen steilen Temperaturanstieg innerhalb von 70 s um $48\text{ }^{\circ}\text{C}$ (s. Abbildung 4.25). Danach fällt die Temperatur innerhalb von 4 min auf den Ursprungswert ab. Anschliessend zeigt die Schicht keinerlei katalytische Aktivität mehr. Es ist anzunehmen, dass die Nickelschicht innerhalb von 5 min durchoxidiert und eine äusserst stabile Nickeloxidschicht ausbildet. Die optische Charakterisierung (siehe Abbildungen 4.26, 4.27, 4.28) zeigte keine Veränderung der Schicht durch den Kontakt mit H_2O_2 . Nickel scheint daher hervorragend als Passivierungsmittel geeignet.

5.4.2. Vergleichende Betrachtung der Passivierungsmaterialien

In Tabelle 5.1 sind die Sensitivitäten mit deren Standardabweichungen und die maximalen Standardabweichungen der Messpunkte der verschiedenen untersuchten Passivierungsmaterialien aufgelistet.

Für Stahl wurde eine Sensitivität von $1,3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{Vol.}\text{-}\%$ gegenüber H_2O_2 festgestellt, so dass eine Passivierung der Stahlummantelungen der Temperatursensoren notwendig ist. Aus der Tabelle geht hervor, dass Teflon und Nickel gleichermassen als Passivierungsmaterial

Tabelle 5.1.: Erzielte Sensitivitäten gegenüber H_2O_2 mit den verschiedenen Passivierungsmaterialien.

Material	Sensitivität / °C/Vol.-%	Standard- abweichung / °C/Vol.-%	Standardab- weichung der Messpunkte / °C
Stahl	1,3	0,3	0,2
Teflon	0,07 - 0,1	–	–
Nickel, galvanisch	0	0	0

geeignet sind. Teflon zeigt zunächst eine sehr geringe Aktivität, die jedoch nach kurzer Zeit verschwindet und der erzielte Messwert bei der Anwesenheit von H_2O_2 innerhalb der Messgenauigkeit liegt. Nickel zeigt nach einer kurzen Konditionierungsphase von 5 min, in der ein sehr hoher Temperaturanstieg bei der Dosierung von H_2O_2 zu verzeichnen ist, keinerlei Aktivität mehr. Je nach Anwendung kann das geeignetere Passivierungsmaterial ausgewählt werden.

Ein weiteres Kriterium für die Auswahl eines geeigneten Passivierungsmaterials ist dessen Langzeitstabilität im Gasstrom. In Tabelle 5.2 sind die Stabilitäten im Gasstrom und unter H_2O_2 -Atmosphäre aufgelistet.

Tabelle 5.2.: Langzeitstabilität der verschiedenen Passivierungsmaterialien.

Material	Stabilität im Gasstrom / h:min	Stabilität unter H_2O_2 -Atmosphäre / h:min
Stahl	–	–
Teflon	>100	>100
Nickel, galvanisch	>03	>02:14

Die passiven Materialien Teflon und Nickel zeigen Stabilitäten, welche größer als der jeweilige Untersuchungszeitraum sind. Hierbei ist zu erwähnen, dass Nickel im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht länger untersucht wurde. Teflon zeigt im Betrieb bis über 100 h hinaus eine gute Stabilität im Gasstrom und unter H_2O_2 -Atmosphäre.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass Teflon und Nickel gleichermassen als Passivierungsmaterialien verwendet werden können. Der Vorteil von Teflon ist jedoch, dass dieses einfach auf verschiedenste Materialien abgeschieden werden und zusätzlich als

Trägermaterial für Manganoxid dienen kann. Deshalb wurde in dieser Arbeit im weiteren Verlauf wegen der universellen Einsetzbarkeit Teflon als Passivierungsmaterial gewählt.

5.4.3. Einzelbetrachtung der Katalysatoren

5.4.3.1. Kupfer: galvanisch

Es wurde eine galvanisch abgeschiedene Kupferschicht auf deren katalytische Aktivität hin untersucht. Ein großer Messeffekt tritt direkt am ersten Messtag auf. Das Messsignal verhält sich proportional zur H_2O_2 -Konzentration (siehe Abbildung 4.30). Der Messeffekt driftet allerdings bei nahezu allen H_2O_2 -Konzentrationen, so dass von Oberflächenkonditionierungseffekten ausgegangen werden kann. Diese Konditionierung kann einen Oxidationsprozess von Cu zu CuO bzw. zu Cu_2O bedeuten. Die örtliche Blaufärbung der Oberfläche (Abbildung 4.36) ist evtl. auf die Bildung von $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ zurückzuführen welche sich durch die Reaktion mit der Phosphorsäure (Stabilisator des flüssigen H_2O_2) aus der H_2O_2 -Lösung bilden kann. Die Konditionierung verursacht Driftwerte innerhalb von 10 min von bis zu $0,2^\circ\text{C}/\text{min}$. Diese anfangs hohen Driftwerte nehmen im Verlauf der Messzeit ab, und ab dem Zeitpunkt $t = 15\,800\text{ s}$ (Abbildung 4.30) nehmen sie auch negative Werte an. Die mittlere Sensitivität während dieser Messung beträgt $5,1^\circ\text{C}/\text{Vol.}\%$ und die erzielten Messwerte bei der gleichzeitigen Dosierung von H_2O_2 und H_2O liegen innerhalb der Standardabweichung, mit der die Messpunkte um die Kalibriergerade verteilt sind (s. Abbildung 4.31).

Die Messwerte weiterer Messungen bestätigen diese Beobachtungen. In Abbildung 4.32 sind die Kalibrierpunkte von zwei Messreihen dieses Sensors dargestellt. Die Mittelwerte bei den jeweiligen H_2O_2 -Konzentrationen mit deren Standardabweichung aller Messpunkte und die Kalibriergerade sind in Abbildung 5.13 dargestellt. Die Sensitivität dieses Materials beträgt im Mittel $5,4^\circ\text{C}/\text{Vol.}\%$. Die Standardabweichung der Messpunkte (Fehlerbalken) steigt mit zunehmender Konzentration an und der Maximalwert von $\pm 3,7^\circ\text{C}$ wird bei einer Konzentration von $7,5\text{ Vol.}\%$ erreicht.

Der Messeffekt über einen längeren Zeitraum, bei gleichbleibender Konzentration, ist in Abbildung 4.34 dargestellt. Das anfängliche, steigende Verhalten erreicht seinen Höhepunkt zum Zeitpunkt $t = 18\,000\text{ s}$, danach fällt das Signal stetig, zunächst langsam, danach schnell ab. Zum Schluss ist kein wesentlicher Messeffekt mehr feststellbar. Die Kupferschicht ist nach $24\text{ h } 11\text{ min}$ im Gasstrom bzw. $8\text{ h } 7\text{ min}$ in H_2O_2 -Atmosphäre so

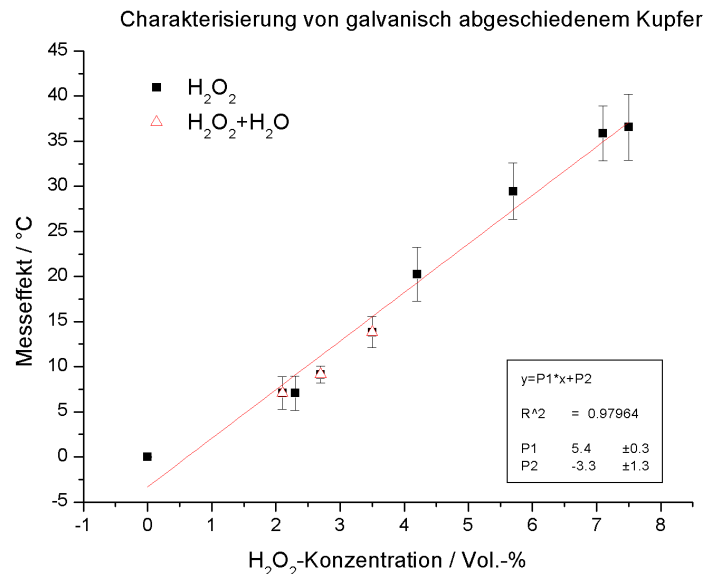


Abbildung 5.13.: Messwerte mit deren Standardabweichung und Kalibriergerade der galvanisch abgeschiedenen Kupferschicht.

verändert, dass keine katalytische Aktivität mehr gemessen wird. In Abbildung 4.36 ist zu erkennen, dass metallisch glänzende Bereiche durch die „CuO-Schicht“ durchschimmern. Es wird vermutet, dass im Gasstrom zunächst Kupferoxid entsteht, welches dann vom H₂O₂-Gas gelöst und auf grossen Teilen abgetragen wird.

5.4.3.2. Kupfer-Nickel: galvanisch

Die galvanisch abgeschiedene Kupfer-Nickel-Schicht verhält sich zunächst ähnlich wie die abgeschiedene Nickelschicht (s. Kapitel 5.4.1.3). Auch hier ist ein starker Temperaturanstieg innerhalb von 70 s feststellbar (s. Abbildung 4.38). Lediglich die gemessene Temperatur ist mit 84 °C nahezu doppelt so hoch, wie die mit der Nickelschicht erreichte. Nach ca. 5 min erreicht der Messeffekt einen „Plateauwert“ (der Abfall des Messeffekts ist hier drastisch reduziert) von ca. 75 °C. Dieser Wert befindet sich in demjenigen Temperaturbereich, der mit einer dünnen Kupferschicht erzielt wurde (vgl. hierzu Abbildung 4.34). Der Messeffekt der Kupferschicht bei gleicher H₂O₂-Konzentration liegt bei 64 °C (s. Abbildung 4.34). Es ist also anzunehmen, dass nach insgesamt ca. 5 – 6 min das Nickel durchoxidiert ist und dann lediglich das Kupfer zum Messeffekt beiträgt.

Die mikroskopischen Aufnahmen 4.39 und 4.40 zeigen, dass der silbrige Glanz (durch

Nickel verursacht) der Schicht verschwindet und diese sich grün-bläulich, ähnlich der Kupferschicht, verfärbt. Die durch den katalytischen Zerfall am Kupfer verursachte Temperaturerhöhung fällt stetig innerhalb von 70 min auf 6 °C ab. Die so hergestellte Schicht eignet sich folglich weder als Passivierungsmittel noch als Katalysator für die Realisierung eines H₂O₂-Sensors.

5.4.3.3. Manganoxid: galvanisch

Galvanisch abgeschiedenes Manganoxid wurde an mehreren Tagen unter gleichen Bedingungen untersucht (s. Kapitel 4.4.2.3). Bei der Dosierung von H₂O₂ tritt an allen Tagen ein Messeffekt auf, der sich im Wesentlichen proportional zur H₂O₂-Konzentration verhält. Bei der erstmaligen Dosierung von H₂O₂ am ersten Tag (s. Abbildung 4.41 und 4.42) zum Zeitpunkt $t = 6724$ s ist direkt ein Temperatursprung zu erkennen. Bei den nachfolgenden Konzentrationsstufen driftet der Messeffekt stetig zu höheren Werten bis zur Dosierung von 500 µl/s H₂O₂ (4,2 Vol.-%) zum Zeitpunkt $t = 11\,582$ s. Die Drift während einer konstanten H₂O₂-Konzentration nimmt Werte zwischen $5,5 \times 10^{-2}$ °C/min (Abwärtsdosierung bei 4,2 Vol.-% H₂O₂) und 26×10^{-2} °C/min (Abwärtsdosierung bei 7,1 Vol.-% H₂O₂) an. Anschliessend treten nahezu keine Drifteffekte mehr auf. Die Driftwerte an verschiedenen Messtagen sind sehr ähnlich und deuten auf Konditionierungseffekte unter Einfluss von H₂O₂ hin.

In Abbildung 4.44 sind die Messpunkte eines Sensors von drei Messtagen aufgetragen. Es wurden nur solche ausgewählt, die nach den anfänglichen Konditionierungseffekten bei einer Messung stabile Werte aufwiesen. Die Messpunkte an allen drei Tagen liegen konzentrationsabhängig bei sehr ähnlichen Temperaturen. Markiert sind solche Werte, die ohne zusätzliche H₂O-Dosierung erzielt wurden. Die so gewonnenen Werte liegen alle etwas höher als diejenigen mit einer zusätzlichen Dosierung von H₂O. Es kann an dieser Stelle nicht geklärt werden, ob dieser Effekt von einer Besetzung von katalytisch aktiven Plätzen auf der Sensoroberfläche herrührt, oder ob dies durch die Konditionierung des Materials verursacht wird.

In Abbildung 5.14 sind die Mittelwerte aller Messungen mit deren Standardabweichung gegenüber der H₂O₂-Konzentration aufgetragen. Die Empfindlichkeit des Materials wurde ohne die als Dreieck gekennzeichneten Messpunkte bestimmt, da diese Messwerte mit einer starken Drift in der jeweiligen Messung bestimmt wurden. Die mittlere Empfindlichkeit wurde zu 1,1 °C/Vol.-% berechnet. Die maximale Standardabweichung der Messwerte

beträgt $\pm 0,5^\circ\text{C}$ bei einer Konzentration von 7,5 Vol.-%. Die verschiedenen Messpunkte, außer den zuvor mit einer starken Drift ermittelten, liegen alle deckungsgleich übereinander. Selbst Verunreinigungen durch Phosphatpartikel, welche durch die Reaktion des Stabilisators (H_2PO_4) in der Heizung entstehen, wie sie in Abbildung 4.46(a) zu sehen sind, führen nicht zu einer Abnahme des Sensorsignals. Die vor dem Kontakt mit H_2O_2 glänzende Schicht (s. Abbildung 4.45) ist nach den Untersuchungen schwarz-braun und matt, was auf die möglichen mechanischen Einflüsse des Gases (Abrieb, Verunreinigungen) zurückzuführen ist.

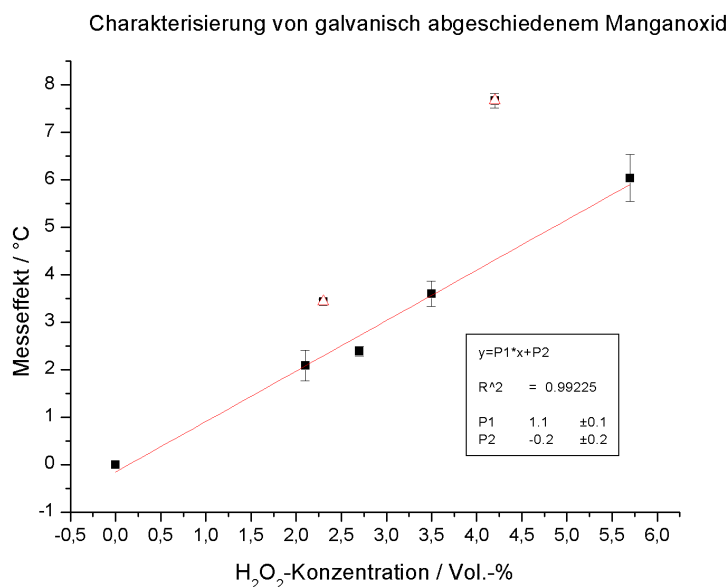


Abbildung 5.14.: Messpunkte mit deren Standardabweichung aller Messungen mit galvanisch abgeschiedenem Manganoxid.

5.4.3.4. Manganoxid: galvanisch mit Wärmebehandlung

Der Messeffekt der Messreihe des galvanisch abgeschiedenen und wärmebehandelten Manganoxids vollzieht sich ungerichtet im Hinblick auf die Drifterscheinungen und die Sensitivität (s. Abbildung 4.48). Während die ersten drei Temperaturstufen (Konzentrationen von 2,3 Vol.-%, 4,2 Vol.-% und 5,7 Vol.-%) ohne Drifteffekte überlagert sind, zeigen sich anschliessend sowohl positive als auch negative Driftwerte bis $t = 9717\text{ s}$. Ab diesem Zeitpunkt weist der Messeffekt *keine* und leicht negative Drifteffekte auf. Bei weiteren Messungen sind diese Beobachtungen nicht reproduzierbar und es sind teilweise keine

Temperaturstufen erkennbar; teilweise bilden sich dahingegen klare Temperaturplateaus aus.

In Abbildung 4.50 sind die Kalibrierpunkte von zwei aufeinanderfolgenden Messungen zusammen aufgetragen. Es wurden nur solche Werte gewählt, bei denen Messeffekte mit geringen bis keinen Drifterscheinungen auftraten. Es ist zu erkennen, dass die Messpunkte des zweiten Tages geringere Absolutwerte aufweisen als die Messwerte des ersten Tages. Dies ist auf Degradationserscheinungen des Sensormaterials bzw. auf eine teilweise Belegung durch Phosphatpartikel (Stabilisator des H_2O_2) aus dem Gasstrom zurückzuführen.

In Abbildung 5.15 sind die Mittelwerte aller Messpunkte mit deren Standardabweichung aufgetragen. Die Empfindlichkeit des Materials wird zu $1,7^\circ\text{C}/\text{Vol.}\%$ bestimmt und die maximale Standardabweichung der Messpunkte beträgt $\pm 3,8^\circ\text{C}$ bei der Konzentration von $5,7 \text{ Vol.}\%$.

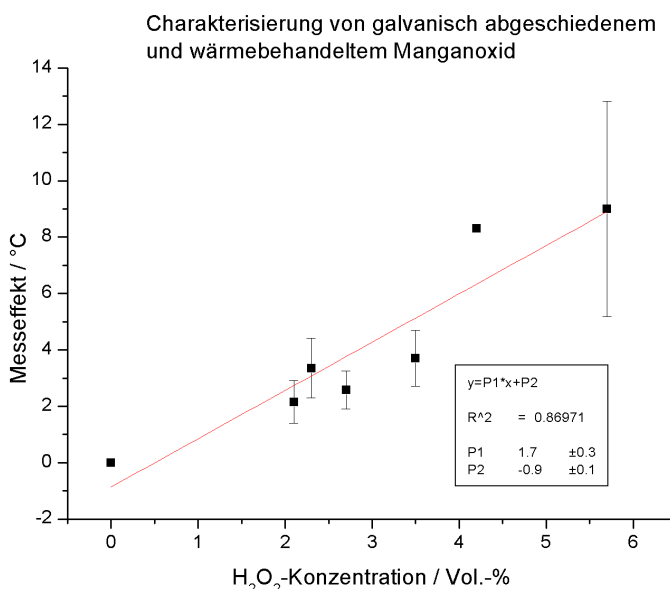


Abbildung 5.15.: Messpunkte mit deren Standardabweichungen aller Messungen mit galvanisch abgeschiedenem und wärmebehandeltem Manganoxid.

Bei Vergleich der mikroskopischen Aufnahmen der Oberfläche vor und nach deren thermochemischen Charakterisierung in Abbildung 4.51 und 4.52 fällt lediglich auf, dass der metallische Glanz verschwindet und Phosphatpartikel auf der Oberseite der Manganoxidschicht abgelagert sind.

5.4.3.5. Manganoxid: chemisch

Das Messsignal (s. Abbildung 4.54), welches durch die katalytische Aktivität von chemisch abgeschiedenem Manganoxid verursacht wird, zeigt in einigen Bereichen Drifteffekte, während in anderen Bereichen keinerlei Driften zu erkennen sind. Bei den aufsteigenden Konzentrationen sind keine Driften erkennbar, ab der abwärts gerichteten Konzentration (ab $t = 9172$ s) sind Driftwerte im Signal von $40 \times 10^{-2} \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ vorhanden. Bei der nachfolgenden, gleichzeitigen Dosierung von H_2O_2 und H_2O weist das Signal zunächst Driftwerte von $-30 \times 10^{-2} \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ auf, später besitzen die Signale keine Drift mehr. Es ist zu erkennen, dass am Anfang der Messung eine Konditionierung auftritt, welche eine bessere katalytische Aktivität der Oberfläche bewirkt. Die macht sich an dem gesteigerten Messeffekt bei gleicher H_2O_2 -Konzentration bemerkbar (bei 2,3 Vol.-%: $9,4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ bei $t = 6696$ s und $14,2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ bei $t = 11\,536$ s). Im zweiten Teil der Messung überwiegen Degradationserscheinungen, welche das Messsignal bzw. die katalytische Aktivität sinken lassen. Bei einer Konzentration von 2,1 Vol.-% werden bei $t = 14\,247$ s, $14,4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ erreicht und später bei $t = 17\,092$ s lediglich noch $7,7 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Diese Konditionierungs- bzw. Degradationserscheinungen werden durch weitere Messungen bestätigt.

In Abbildung 4.56 sind die Messpunkte eines Sensors von zwei Messtagen aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die Messpunkte des zweiten Messtages unterhalb der Messpunkte des ersten Messtages liegen. Die Degradation der Oberfläche ist durch die Driftwerte der einzelnen Messungen, sowie auf Grund der Absolutwerte in diesem Diagramm erkennbar.

In Abbildung 5.16 sind die über alle Messwerte gemittelten Punkte mit deren Standardabweichung dargestellt. Der lineare Fit weist eine Steigung von $4,6 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{Vol.-%}$ auf und die höchste Standardabweichung beträgt $4,3 \text{ }^{\circ}\text{C}$ bei einer H_2O_2 -Konzentration von 4,2 Vol.-%.

Der Vergleich der videomikroskopischen Aufnahmen nach der Herstellung der Schicht und nach deren Vermessung zeigen, dass diese von der Stahloberfläche abgelöst wird. In Abbildung 4.57 ist eine geschlossene, schwarz-metallisch glänzende Schicht auf einem stahlummantelten Temperatursensor zu erkennen. Nachdem der Sensor mehrere Stunden unter H_2O_2 -Atmosphäre (23 h und 10 min im Gasstrom, darunter 14 h unter H_2O_2 -Atmosphäre) untersucht wurde, ist deutlich die farbliche Veränderung (Braun-, Blaufärbung in Abbildung 4.58) sowie die komplette Ablösung der Manganoxidschicht (silbrige Oberfläche des Stahls) in Abbildung 4.59 zu erkennen.

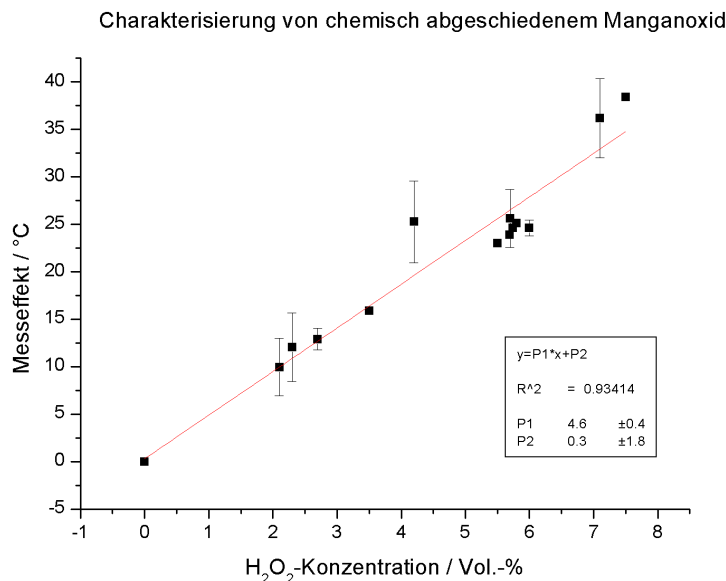


Abbildung 5.16.: Gemittelte Messpunkte aller Messungen mit deren Standardabweichung des chemisch abgeschiedenen Manganoxids.

5.4.3.6. Manganoxid: chemisch in Teflon

Die Ergebnisse des chemisch hergestellten Manganoxids zeigten hervorragende Sensitivitäten und die höchste Stabilität im Gasstrom. Aus diesem Grunde wurden Untersuchungen angestellt, bei denen das chemisch hergestellte Manganoxid in Teflon als Matrix eingebettet wurde, um so die Oberfläche zu erhöhen. Der erzielte Messeffekte einer Messung, bei der grössere Konzentrationsbereiche sowie die Variation der Ausgangskonzentration (gleichzeitige Dosierung von H₂O₂ und H₂O) realisiert wurden, ist in Abbildung 4.61 dargestellt. Neben geringen Drifterscheinungen im Signal bei der Dosierung von H₂O₂ ist das Signal bei der gleichzeitigen Dosierung von H₂O₂ und H₂O mitunter von stärkeren Drifterscheinungen überlagert. Zur Aufstellung der Kalibriergeraden wurden Messwerte jeweils vor einem Dosierungswechsel gewählt. Die ermittelte Sensitivität über den gesamten Messbereich beträgt 9,1 °C/Vol.-% mit einer Standardabweichung, mit der die Messpunkte um die Kalibriergerade verteilt sind, von 5,8 °C (s. Abbildung 4.62). Berechnet man diese Werte *ohne* den Messausreisser bei der H₂O₂-Konzentration von 5,7 Vol.-%, dann beträgt die mittlere Sensitivität 9,5 °C/Vol.-% und der Fehler ± 4 °C. Die Konzentration liesse sich also mit einer Genauigkeit von 1,2 Vol.-% bzw. 0,8 Vol.-% bestimmen. Auffallend ist, dass der Messeffekt bei der gleichzeitigen Dosierung von H₂O₂ und H₂O niedriger liegt, als bei der alleinigen Dosierung von H₂O₂. Dies lässt die Vermutung zu,

dass der Prozess des katalytischen Zerfalls hier nicht diffusionsbegrenzt, sondern diese Reaktionsstellen begrenzt ist, wobei diese durch Wassermoleküle besetzt werden können.

In Abbildung 4.63 sind die Kalibrierpunkte aller Messungen mit einer solchen Sensorschicht aufgetragen. Zu erkennen ist, dass die Messpunkte, insbesondere der ersten drei Tage, bis auf einige Ausnahmen auf einer Linie liegen. Es sind also in den ersten drei Tagen (23 h im Gasstrom), während sich das Manganoxid für 11 h und 13 min unter H_2O_2 -Atmosphäre befand, keine nennenswerten Alterungserscheinungen zu erkennen.

In Abbildung 5.17 sind die über alle Messungen gemittelten Messwerte mit deren Standardabweichung aufgetragen. Die höchste Standardabweichung von $\pm 11^\circ\text{C}$ wird bei der höchsten Konzentration von 7,5 Vol.-% gemessen. Die lineare Regression ergibt eine Steigung von $8,6^\circ\text{C}/\text{Vol.}\%$. Die hohe Standardabweichung ergibt sich unter anderem durch die Degradation der Schicht, was an sinkenden Messsignalen in Abbildung 4.63 zwischen dem ersten und dem letzten Messtag zu erkennen ist.

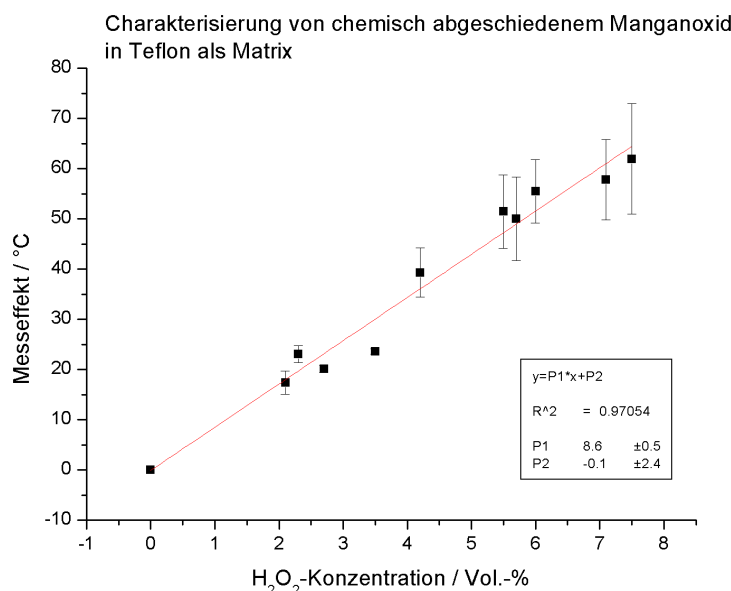


Abbildung 5.17.: Gemittelte Messpunkte aller Messungen mit deren Standardabweichung des in Teflon gebundenen Manganoxids.

Bei dem Vergleich der videomikroskopischen Aufnahmen, ist festzustellen, dass die Dichte der Manganoxidkörner nach dem dritten Messtag nicht mehr so hoch ist, wie sie zu Anfang der Messungen war, und dass sich kleine, weiße Partikel auf der Sensoroberfläche abgesetzt haben (vgl. Abbildungen 4.64 und 4.65).

5.4.4. Vergleichende Betrachtung der Katalysatoren

In Tabelle 5.3 sind die Sensitivitäten mit deren Standardabweichungen und die maximalen Standardabweichungen der Messpunkte der verschiedenen, untersuchten Materialien aufgelistet. Zusätzlich ist jeweils die relative Sensitivität, bezogen auf die maximale Temperaturerhöhung aus Gleichung (2.15), aufgeführt.

Tabelle 5.3.: Erzielte Sensitivitäten für H_2O_2 und die zugehörigen Genauigkeiten mit den verschiedenen Materialien.

Material	Sensitivität / $^{\circ}\text{C}/\text{Vol.}\%$	relative Sensitivität / %	Standard- abweichung / $^{\circ}\text{C}/\text{Vol.}\%$	Standardab- weichung der Mess-punkte / $^{\circ}\text{C}$
Kupfer, galvanisch	5,4	38	0,3	3,7
Kupfer/Nickel, galvanisch	–	–	–	–
Manganoxid, galvanisch	1,1	7	0,1	0,5
Manganoxid, galvanisch, getempert	1,7	11	0,3	3,8
Manganoxid, chemisch	4,6	29	0,4	4,3
Manganoxid, chemisch in Teflon	8,6	54	0,5	11

Kupfer weist eine hohe katalytische Aktivität gegenüber H_2O_2 auf. Die berechnete Empfindlichkeit beträgt $5,4^{\circ}\text{C}/\text{Vol.}\%$ (38 % der theoretisch möglichen Sensitivität) mit einer Standardabweichung von $0,3^{\circ}\text{C}/\text{Vol.}\%$. Die galvanisch abgeschiedene Kupfer/Nickel-Schicht hingegen weist keine konstante katalytische Aktivität auf und ist als Katalysator für die Realisierung eines H_2O_2 -Sensors, auch wegen deren geringer Lebensdauer (siehe Tabelle 5.4, Lebensdauer der Sensoren) nicht geeignet. Galvanisch abgeschiedenes Manganoxid zeigt eine relativ geringe katalytische Aktivität von $1,1^{\circ}\text{C}/\text{Vol.}\%$, was lediglich 7 % der theoretisch möglichen Sensitivität entspricht, auf. Diese kann durch einen Tem-

pervorgang bei 450 °C auf 1,7 °C/Vol.-%, also um 4 %, auf 11 % der theoretisch möglichen Sensitivität, erhöht werden. Durch den Vorgang des Temperns wird jedoch die Streuung der Messwerte grösser und die Standardabweichung der Empfindlichkeit erhöht sich von 0,1 °C/Vol.-% auf 0,3 °C/Vol.-%. Die höchsten Sensitivitäten im Falle von Manganoxid als Katalysator erhält man für chemisch hergestelltes Manganoxid. Durch die Bindung eines gemörsterten Manganoxidpulvers in Teflon lässt sich durch die Vergrößerung der Oberfläche die mittlere Sensitivität von 4,6 °C/Vol.-% (29 % der theoretisch möglichen Sensitivität) auf 8,6 °C/Vol.-%, welches 54 % der theoretisch möglichen Sensitivität entspricht, nahezu verdoppeln. Die Genauigkeit der Empfindlichkeit gegenüber H₂O₂ verschlechtert sich dabei von 0,4 °C/Vol.-% nur geringfügig auf 0,5 °C/Vol.-%.

Ein weiteres Kriterium für die Auswahl eines geeigneten Katalysators ist dessen Langzeitstabilität im Gasstrom. In Tabelle 5.4 sind die Stabilitäten der jeweiligen Materialsysteme im Gasstrom und unter H₂O₂-Atmosphäre aufgelistet.

Tabelle 5.4.: Langzeitstabilität der verschiedenen Materialien.

Material	Stabilität im Gasstrom / h:min	Stabilität unter H ₂ O ₂ -Atmosphäre / h:min
Kupfer, galvanisch	24:11	08:07
Kupfer/Nickel, galvanisch	–	<01:10
Manganoxid, galvanisch	>10	>07:50
Manganoxid, galvanisch, getempert	<13	<05:30
Manganoxid, chemisch	23:10	14
Manganoxid, chemisch in Teflon	>23	>11:15

Galvanisch abgeschiedenes Kupfer (9 µm) weist eine Stabilität von 8 h unter H₂O₂-Atmosphäre auf, danach ist keine katalytische Aktivität mehr feststellbar. Das galvanisch abgeschiedene Kupfer/Nickel weist eine Stabilität von 1 h und 10 min unter H₂O₂-Atmosphäre auf. Innerhalb dieser Zeit fällt das Messsignal um über 96 % ab. Galvanisch abgeschiedenes Manganoxid weist eine gute Stabilität von mehr als 8 h auf, wobei eine anschliessende Wärmebehandlung der Schicht scheinbar negative Auswirkungen auf die Stabilität hat (<5 : 30 h). Die Sensitivität, sowie die Absolutwerte verringern sich bei dem getemperten Manganoxid innerhalb von zwei Messtagen um nahezu 50 %. Die Werte der nicht getemperten Schicht bleiben innerhalb des Untersuchungszeitraums stabil. Bei den katalytisch

aktiven Materialien wurden die höchsten Stabilitäten mit dem chemisch hergestellten Manganoxid gemessen, wobei das in Teflon gebundene Manganoxid eine höhere Stabilität als das direkt auf den Sensor aufgebraute Manganoxid aufweist. Das in Teflon gebundene Manganoxid zeigt eine Stabilität >11 h ohne wesentliche Veränderungen der Sensitivität während das „nicht“ in Teflon gebundene bereits Verschlechterungen in der Sensitivität und auch Ablösungserscheinungen innerhalb von 14 h aufweist.

Die Stabilität der Schichten im Gasstrom wirkt sich unmittelbar auf die gemessenen Sensitivitäten aus. Aus den mikroskopischen Untersuchungen geht hervor, dass sich Rückstände aus dem Gasstrom auf den Sensoroberflächen ablagern. Diese verringern die Anzahl der aktiven Stellen des Katalysators und verringern somit die katalytische Aktivität der Materialien. Bei der späteren Realisierung eines H_2O_2 -Sensors ist auf eine ausreichende Abschirmung des Materials vor dem Gasstrom zu achten, um auch zusätzlich die abrasive Wirkung des Luftstromes zu minimieren.

Zum Vergleich der Materialsysteme, ohne den Einfluss von Verunreinigungen, die Degradation der Schicht durch chemische Reaktionen und die abrasive Wirkung des Gasstroms, sind in Tabelle 5.5 die Sensitivitäten jeweils einer einzelnen Messung, die Genauigkeit der jeweiligen Konzentrationsbestimmung, sowie mögliche Ursachen der Degradation der jeweiligen Schicht aufgelistet.

Materialien, welche sich unter H_2O_2 -Atmosphäre auflösen, erscheinen wenig geeignet für die Realisierung eines „langzeitstabilen“ Sensors, ebenso wenig Schichten, die sich durch Oxidationsprozesse chemisch derart verändern, dass die katalytische Aktivität nur noch sehr gering ist. Folglich können Kupfer/Nickel, galvanisch abgeschiedenes Kupfer und chemisch abgeschiedenes sowie galvanisch abgeschiedenes und getempertes Manganoxid nicht für die Realisierung eines H_2O_2 -Sensors verwendet werden. Als mögliche Materialien für eine katalytisch aktive Schicht resultieren deshalb lediglich noch galvanisch abgeschiedenes und chemisch hergestelltes und in Teflon gebundenes Manganoxid. Aus Gründen der Signalausbeute und Gesamtperformance scheint in Teflon gebundenes Manganoxid als am besten geeignet.

Tabelle 5.5.: Sensitivitäten einzelner Messungen und mögliche Ursachen der Degradation.

Material	Sensitivität / °C/Vol.-%	Genauigkeit / Vol.-%	Ursache der Degradation
Kupfer, galvanisch	5,1	1,1	ablösen der Schicht, Oxidation
Kupfer/Nickel, galvanisch	–	–	Oxidation
Manganoxid, galvanisch	1,2	2	Stabilisator- rückstände
Manganoxid, galvanisch, getempert	1,9	1,3	Stabilisator- rückstände und ablösen der Schicht
Manganoxid, chemisch	5,1	1,2	ablösen der Schicht
Manganoxid, chemisch in Teflon	9,1	1,3	Stabilisator- rückstände

5.4.5. Diverse Thermoelemente

Im Weiteren werden die Ergebnisse mit verschiedenen Thermoelementen ohne zusätzliche, katalytisch aktive Schicht vorgestellt. Während der Untersuchungen mit den verschiedenen Thermoelementen wurde festgestellt, dass diese sich auf Grund der geringen Signalausbeute und den zu berücksichtigenden Kontakttemperaturen nur bedingt für die Realisierung von H_2O_2 -Gassensoren eignen. Auf die einzelnen Messungen soll daher nicht näher eingegangen werden. Bei allen Thermoelementen zeigte sich eine relativ hohe Querempfindlichkeit gegenüber Wasser. Auf Grund der verschiedenen Aufbauten der Referenzsensoren der einzelnen Thermoelemente können diese Effekte ohne grösseren experimentellen Aufwand nicht genauer untersucht werden. Die Thermoelemente wurden direkt ohne Ummantelung in den Gasstrom gebracht, während die Referenzsensoren in grösseren Edelstahlblöcken fixiert und zusätzlich mit Edelstahl ummantelt wurden. Da die Wärmeleitung der Thermoelemente niedriger ist als diejenige der Referenzsensoren, werden somit die Temperaturen an den Thermoelementen stärker von der Wärmekapazität des Mediums beeinflusst als im Falle der Referenzsensoren. Aufbauten, bei denen versucht wurde, die Thermoelemente den Pt100-Referenzsensoren anzugleichen, lieferten

nur noch sehr kleine Messsignale. In der nachfolgenden Tabelle 5.6 werden die einzelnen Sensitivitäten im Bereich zwischen 2,3 Vol.-% und 7,5 Vol.-% für die unterschiedlichen Metallpaarungen vorgestellt.

Tabelle 5.6.: Erzielte Sensitivitäten für H_2O_2 und die zugehörigen Genauigkeiten mit den verschiedenen Thermoelementen.

Typ	Sensitivität / $^{\circ}\text{C}/\text{Vol.}\text{-}\%$	Standard- abweichung / $^{\circ}\text{C}$	Genauigkeit / $\text{Vol.}\text{-}\%$
T (Cu/CuNi)	4,4	2,0	0,9
J (Fe/CuNi)	3,5	2,3	1,3
E (NiCr/CuNi)	3,5	1,5	0,9
K (NiCr/Ni)	1,2	1,3	2,2
S (Pt/PtRh)	1,1	0,6	1,1

Die höchsten Genauigkeiten erzielen die Typ T und Typ E Thermoelemente; die Querempfindlichkeit gegenüber Wasser ist jedoch so hoch (siehe Abbildung 4.74 und 4.77), dass eindeutige Konzentrationsbestimmungen erst ab einer H_2O_2 -Konzentration von 4,2 Vol.-% mit dem Typ T und von 3,3 Vol.-% mit dem Typ E Thermoelement durchgeführt werden können. Die Querempfindlichkeit des Typ K und Typ S Thermoelements (siehe Abbildung 4.71 und 4.80) ist so hoch, dass hiermit Aussagen über die H_2O_2 -Konzentration erst ab Konzentrationen > 6 Vol.-% im Falle des Typ K Thermoelements und $> 4,2$ Vol.-% im Falle des Typ S Thermoelements getroffen werden können. Die unteren Nachweisgrenzen ergeben sich aus der jeweils höchsten gemessenen Temperaturerhöhung bei der Dosierung von Wasser. In den Diagrammen zur Bestimmung der Kalibriergeraden (siehe Abbildungen Typ T: 4.75, Typ J: 4.69, Typ E: 4.78, Typ K: 4.72 und Typ S: 4.81) können diese Temperaturerhöhungen bei der Konzentration von 0 Vol.-% H_2O_2 abgelesen werden.

Alle Thermoelemente zeigten jedoch eine Sensitivität gegenüber H_2O_2 , von der gleichen Größenordnung wie diese mit den untersuchten Katalysatoren erzielt wurde (vgl. hierzu Tabelle 5.5), so dass in anderen Aufbauten prinzipiell der Einsatz von Thermoelementen zur Realisierung von H_2O_2 -Gassensoren möglich sein könnte.

5.5. Untersuchung verschiedener Aufbauten

Es wurden zwei verschiedene Aufbauten hinsichtlich deren praktikablen Realisierbarkeit zur Herstellung eines H_2O_2 -Gassensors untersucht. Der Fühleraufbau eignet sich für Thermoelemente und es könnten Befestigungen für herkömmlich Temperatursensoren mit Stahlmantel in den industriellen Anlagen verwendet werden. Der alternative Aufbau im TO-Gehäuse lässt eine grössere Variationsvielfalt auf Grund des grösseren und flexibleren Platzangebotes zu. Im Folgenden werden die Ergebnisse mit den beiden verschiedenen Aufbauten diskutiert.

5.5.1. Fühleraufbau

In Tabelle 5.7 sind die erzielten Sensitivitäten sowie die Genauigkeiten der H_2O_2 -Konzentrationsbestimmung mit zwei Fühleraufbauten aufgelistet. In den Fühlern wurden Typ J (Fe/CuNi) Thermoelemente verwendet; eines dieser Thermoelemente wurde mit Teflon passiviert und diente als Referenz.

Tabelle 5.7.: Erzielte Sensitivitäten für H_2O_2 und die zugehörigen Genauigkeiten mit den zwei Fühleraufbauten.

Fühler	Sensitivität / °C/Vol.-%	Standard- abweichung / °C	Genauigkeit / Vol.-%
3 mm	0,2	0,3	3
11 mm	0,5	0,4	1,6

Vergleicht man diese Ergebnisse der Thermoelemente mit denen, welche direkt im Gasstrom vermessen wurden, stellt man fest, dass sich die Genauigkeit von 1,6 Vol.-% des grösseren Aufbaus an die des Thermoelements (Typ J) mit 1,3 Vol.-% im Gasstrom angleicht (vgl. hierzu Tabelle 5.6). Allerdings weisen die Sensoren im Fühleraufbau ein sehr ausgeprägtes Driftverhalten auf (s. Abbildung 4.87), so dass hiermit keine eindeutige Konzentrationsbestimmung durchgeführt werden kann. Anhand der optischen Charakterisierung zeigt sich auch, dass dieser Aufbau keinen ausreichenden Schutz der Temperatursensoren vor den Partikeln im Gasstrom liefert. Dies ist deutlich an den Partikeln auf den Oberflächen nach der Vermessung der Sensoren im Gasstrom in den Abbildungen 4.85 und 4.89 zu erkennen. Auf Grund der Komplexität der Aufbauten und der erzielten

Resultate [139] wurde im Rahmen dieser Arbeit dieses Konzept zur Realisierung eines H_2O_2 -Gassensors nicht weiter verfolgt.

5.5.2. Einzelbetrachtung der Ausführungsformen im TO-Gehäuse

Als weiterer Aufbau wurden Anordnungen untersucht, bei denen die Temperatursensoren in einem TO-8 Gehäuse angeordnet sind. Zur Bezeichnung der unterschiedlichen Sensoren, siehe Kapitel 3.8.2.

5.5.2.1. ThermoT500

Die Anordnung, bei der zwei handelsübliche Thermoelementpaare (Typ T) im TO-8 Gehäuse angebracht und mit Teflon und Manganoxidpulver beschichtet sind, zeigt eine H_2O_2 -Sensitivität von $0,6^\circ\text{C}/\text{Vol.}\%$ und die Standardabweichung, mit der die Messpunkte um die Kalibriergerade verteilt sind, beträgt $0,1^\circ\text{C}$ bei einer Ausgangskonzentration von 35 % H_2O_2 (siehe Abbildung 4.93). Das über 50 Punkte (50 s) geglättete Signal weist ein Rauschen von bis zu $0,2^\circ\text{C}$ (pp) auf. Durch Addition der beiden Fehler ergibt sich eine minimale Genauigkeit in der Bestimmung der H_2O_2 -Konzentration bei einer Messung von $0,6 \text{ Vol.}\%$ (s. Abbildungen 4.91 und 4.93). Vernachlässigt man das Rauschen, beträgt die Genauigkeit sogar $0,3 \text{ Vol.}\%$.

Der Aufbau weist eine Querempfindlichkeit gegenüber Wasser auf, was sich in erhöhten Messsignalen bei der Zudosierung von Wasser zum Gasstrom bemerkbar macht (s. Abbildungen 4.91, $t = 2500 \text{ s}$ bis $t = 30\,400 \text{ s}$). Bei der Dosierung von $750 \mu\text{l/s}$ H_2O beträgt die Temperaturerhöhung $0,7^\circ\text{C}$ gegenüber der Temperatur bei *keiner* Dosierung. Die Querempfindlichkeit gegenüber Wasser beträgt demnach ca. $1 \times 10^{-3}^\circ\text{C}/\mu\text{l/s}$. Dies lässt sich auch anhand der Messpunkte in Abbildung 4.92 bestätigen, wonach die Messsignale mit einer zusätzlichen Wasserdosierung (offene Dreiecke) alle zu höheren Werten hin verschoben sind. Geht man von einer maximalen Wasserdosierung von $1100 \mu\text{l/s}$ aus, lassen sich mit diesem Aufbau H_2O_2 -Konzentrationen, welche über $2 \text{ Vol.}\%$ liegen, eindeutig bestimmen. Die mittlere Sensitivität wird durch Einbeziehung der Messpunkte mit Wasserdosierung geringfügig verschlechtert. Im Realfall werden die Einflüsse durch zusätzliches Wasser bzw. durch geänderte Ausgangskonzentrationen an H_2O_2 sehr gering sein, so dass man die Querempfindlichkeit bei der Kalibration eines solchen Sensors vernachlässigen kann.

Bei einer H_2O_2 -Konzentration von $4,2 \text{ Vol.}\%$ beträgt die Abhängigkeit des Messsignals

von der eingestellten Gastemperatur $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}/^{\circ}\text{C}$ (siehe Abbildung 4.95). Diese Abhängigkeit ist durch eine veränderte Reaktionsgeschwindigkeit bei den verschiedenen Temperaturen und durch die temperaturabhängigen Gaseigenschaften zu erklären. Bei Variationen der Gastemperatur durch Einregelprozesse von $\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ würde das Messsignal um $\pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ vom ursprünglichen Wert abweichen.

In Abbildung 4.96 sind die Kalibrierpunkte aller Messungen des Sensors, bei denen H_2O_2 dosiert wurde, dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Punkte des ersten, zweiten und dritten Tages, sowie solche des vierten, fünften, sechsten, siebten und neunten Tages jeweils in einem Bereich liegen. Die Messpunkte des achten Tages lassen sich nicht direkt zu den anderen Punkten zuordnen. Zwischen den Messungen wurde die Position der Sensoren unter den Düsen geändert, um den Einfluss der Lage auf das Messsignal zu untersuchen.

In Abbildung 5.18 sind durch die beiden korrelierenden „Messpunktsammlungen“ Kalibriergeraden gelegt. Die Kalibriergeraden weisen einen Offset von $3,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1. - 3. Messtag) und $2,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ (4. - 7., 9. Tag) mit einer Standardabweichung von $0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ bzw. $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf. Die unterschiedlichen Offsets lassen darauf schliessen, dass durch die Lageänderung des Sensors im Gasstrom selbst bei *keiner* Dosierung die Differenztemperatur der beiden Temperatursensoren verändert wird. Das Differenzsignal bei *keiner* katalytischen Reaktion kann direkt als Lagekalibrationswert herangezogen werden. Im Idealfall sollte dieser $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ betragen.

Die mittlere Sensitivität der ersten drei Tage beträgt $0,6\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{Vol.}\%$ mit einer Standardabweichung von $0,0\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{Vol.}\%$ und die der weiteren Tage $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{Vol.}\%$ mit einer Standardabweichung von $0,0\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{Vol.}\%$. Die maximale Standardabweichung der einzelnen Messpunkte beträgt im ersten Fall $0,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ (bei $7,5\text{ Vol.}\%$) und im zweiten Fall $0,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ (bei $2,3\text{ Vol.}\%$). Der grösste Fehler, durch Addition des Fehlers der Empfindlichkeit und der Standardabweichung der Messpunkte, in der Bestimmung der H_2O_2 -Konzentration ist folglich $1,3\text{ Vol.}\%$ bzw. $1,2\text{ Vol.}\%$. Das beobachtete Rauschen des Messsignals von $0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ (pp) verschwindet in der Standardabweichung der Messpunkte.

Die verminderte Sensitivität nach der Lageveränderung des Sensors nach dem 3. Messtag ist auf veränderte Einflüsse der Wärmekapazität und der Temperaturleitfähigkeit des Gases zurückzuführen. Da die Standardabweichungen der Messpunkte innerhalb einer Gruppe sehr ähnlich sind, wird vermutet, dass diese im Wesentlichen durch Schwingungen des Systems und Fluktuationen im Gasstrom hervorgerufen werden.

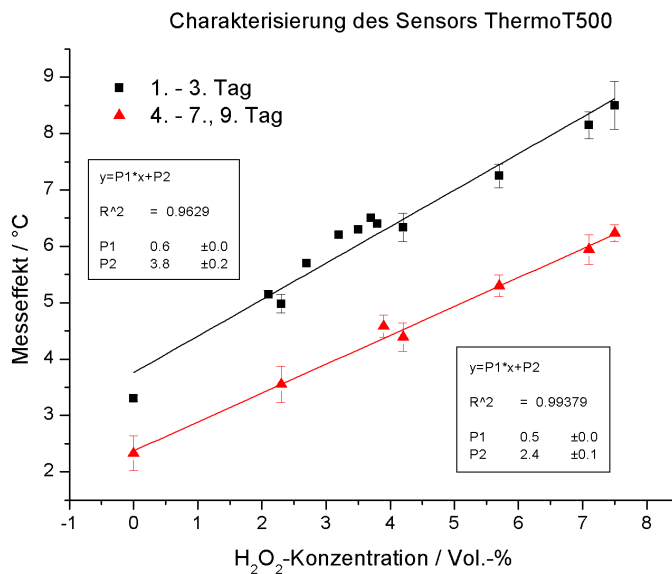


Abbildung 5.18.: Messpunkte mit deren Standardabweichungen aller Messungen des Sensors ThermoT500.

In Tabelle 5.8 sind die oben diskutierten, ermittelten Kennwerte einer einzelnen Messung und der zusammengefassten Messungen aufgelistet. Hier zeigt sich, dass die Bestimmung der H_2O_2 -Konzentration während einer einzelnen Messung viel genauer durchgeführt werden kann, als bei der Messung über mehrere Tage.

Tabelle 5.8.: Sensorparameter des Sensors ThermoT500.

Tag	Sensitivität / °C/Vol.-%	Genauigkeit / Vol.-%	untere Nach- weisgrenze / Vol.-%	Temperatur- empfindlich- keit
1. (Einzelmes- sung)	0,6	0,3	2	0,01
1. - 3.	0,6	1,3	2	0,01
4. - 7., 9.	0,5	1,2	1,8	0,01

5.5.2.2. ThermoT50gal

Bei dieser Anordnung wurden als Thermoelemente 50 μm dünne Konstantandrähte zur Hälfte mit Kupfer beschichtet. Die Reinheit der Konstantandrähte und des galvanisch

abgeschiedenen Kupfers legt die Vermutung nahe, dass die Temperaturempfindlichkeit derjenigen von handelsüblichen Typ T Thermoelementen entspricht.

Die Messkurve dieses Sensors bei verschiedenen H_2O_2 -Konzentrationen ist in Abbildung 4.99 dargestellt. Die Temperaturstufen bei den einzelnen Konzentrationen bilden einen Plateauwert, der mit einem Rauschen bzw. Signalschwankungen mit einer Amplitude von bis zu $1,4^\circ\text{C}$ (pp) überlagert ist. Die vor einem Dosierungswechsel erzielten Messwerte sind gegenüber der jeweils vorhandenen H_2O_2 -Konzentration in Abbildung 4.100 aufgetragen. Die mittlere Empfindlichkeit des Sensors gegenüber H_2O_2 beträgt $0,9^\circ\text{C}/\text{Vol.}\%$ und die Standardabweichung, mit der die Punkte um die Kalibriergerade verteilt sind, beträgt $0,4^\circ\text{C}$. Die Genauigkeit einer H_2O_2 -Bestimmung beträgt, durch Addition der beiden Fehler, maximal $1,2 \text{ Vol.}\%$ und minimal, lediglich durch die Nichtlinearität der Messwerte beeinflusst, $0,4 \text{ Vol.}\%$.

Aus dieser Messung lässt sich auch die Querempfindlichkeit gegenüber Wasser ermitteln. Vor der ersten H_2O_2 -Dosierung wurde $250 \mu\text{l/s}$ Wasser und nach der letzten Dosierung von H_2O_2 wurde $500 \mu\text{l/s}$ Wasser zudosiert. In Abbildung 4.99 sind deutlich die zugehörigen Temperatursprünge von $0,7^\circ\text{C}$ bzw. $1,2^\circ\text{C}$ gegenüber der Temperatur bei *keiner* Dosierung zu erkennen. Die mittlere Empfindlichkeit gegenüber Wasser beträgt folglich $0,005^\circ\text{C}/\mu\text{l/s}$. Bei einer maximalen Dosierung von $1100 \mu\text{l/s}$ Wasser würde das resultierende Messsignal mit 12°C um $5,5^\circ\text{C}$ über dem „Nullwert“ liegen. Eine eindeutige H_2O_2 -Konzentrationsbestimmung ist daher erst oberhalb $6 \text{ Vol.}\%$ H_2O_2 möglich.

In der in Abbildung 4.102 dargestellten Messung wurde das Temperaturverhalten des Sensors untersucht. In Abbildung 4.104 sind die Kalibrierpunkte bei einer Konzentration von $4,2 \text{ Vol.}\%$ über der eingestellten Gastemperatur aufgetragen. Es ergibt sich eine mittlere Abhängigkeit des Messeffekts von der eingestellten Gastemperatur von $0,01^\circ\text{C}/^\circ\text{C}$. Auch hier folgt, wie beim zuvor diskutierten Sensor ThermoT500, eine Abweichung des Messsignals von $\pm 0,1^\circ\text{C}$ bei Temperaturveränderungen durch Einregelprozesse von $\pm 5^\circ\text{C}$.

In Abbildung 4.105 sind die Messpunkte dieses Sensors an den verschiedenen Tagen dargestellt, jedoch ohne solche Werte, bei denen die Temperatur bzw. die Wasserdosierung verändert wurden. Der Sensor befand sich an allen dazwischen liegenden Tagen ebenfalls im Gasstrom, wurde jedoch nicht ausgelesen. Es ergeben sich, bezogen auf die H_2O_2 -Empfindlichkeit zwei Verläufe, welche sich auf den ersten und die beiden letzten Messtage aufteilen.

In Abbildung 5.19 sind die Messpunkte mit deren Standardabweichung und den berech-

neten Kalibriergeraden aufgetragen. Die Kalibriergeraden weisen einen Offset von $6,3^{\circ}\text{C}$ am ersten Tag und $1,6^{\circ}\text{C}$ am 8. und 9. Tag auf. Im Idealfall sollte der Offset 0°C betragen, um keine Einflüsse der Temperatur oder der Temperaturleitfähigkeit im Signal zu haben. Der Sensor wurde zwischen dem ersten und den letzten beiden Messtagen in der Halterung bewegt und somit die Verschiebung des Offsets verursacht.

Die Sensitivität am ersten Messtag beträgt $1,0^{\circ}\text{C}/\text{Vol.}\%$ und die der letzten beiden Tage $0,2^{\circ}\text{C}/\text{Vol.}\%$ mit einer Standardabweichung von jeweils $0^{\circ}\text{C}/\text{Vol.}\%$. Die maximale Standardabweichung der einzelnen Messpunkte beträgt im ersten Fall $0,8^{\circ}\text{C}$ bzw. im zweiten Fall $0,3^{\circ}\text{C}$ bei einer Konzentration von $4,2\text{ Vol.}\%$ H_2O_2 . Die Genauigkeit einer Konzentrationsbestimmung, durch Addition des Fehlers der Empfindlichkeit und der Standardabweichung der Messpunkte, ist folglich $0,8\text{ Vol.}\%$ bzw. $1,5\text{ Vol.}\%$. Durch die oben erwähnten Signalschwankungen (Rauschen) verschlechtert sich die Genauigkeit sogar auf $1,4\text{ Vol.}\%$ bzw. $2,5\text{ Vol.}\%$. Durch die Positionsveränderung wird jedoch die Querempfindlichkeit gegenüber Wasser minimiert, was eine Verbesserung der unteren Nachweisgrenze von $0,5\text{ Vol.}\%$, gegenüber zuvor $6\text{ Vol.}\%$, zur Folge hat.

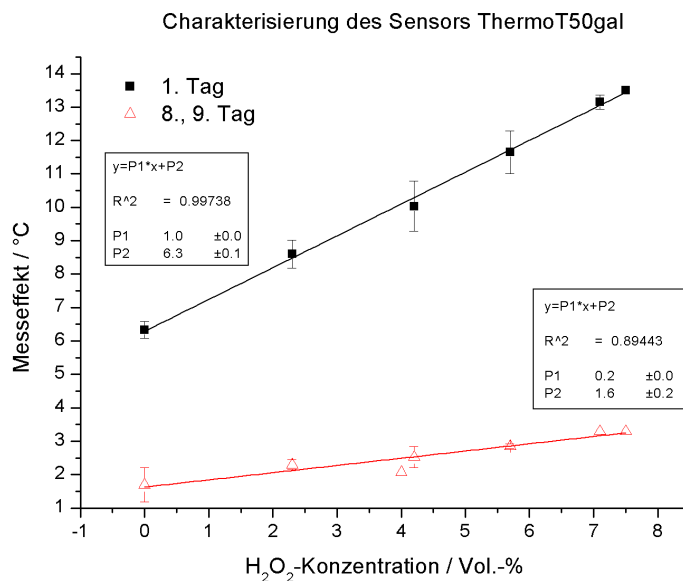


Abbildung 5.19.: Messpunkte mit deren Standardabweichungen aller Messungen des Sensors ThermoT50gal.

Die dünnen Drähte des Sensors schwingen durch Erschütterungen der Anlage und verursachen das relativ hohe Rauschen. Dieser Sensor eignet sich ausserdem auf Grund seiner

Querempfindlichkeiten und der stark ausgeprägten Signalschwankungen nicht für die Realisierung eines H_2O_2 -Gassensors.

In Tabelle 5.9 sind die oben diskutierten, ermittelten Kennwerte einer einzelnen Messung und der zusammengefassten Messungen aufgelistet. Die Bestimmung der H_2O_2 -Konzentration während einer einzelnen Messung kann viel genauer durchgeführt werden als bei der Messung über mehrere Tage.

Tabelle 5.9.: Sensorparameter des Sensors ThermoT50gal.

Tag	Sensitivität / $^{\circ}\text{C}/\text{Vol.}\text{-}\%$	Genauigkeit / $\text{Vol.}\text{-}\%$	untere Nach- weisgrenze / $\text{Vol.}\text{-}\%$	Temperatur- empfindlich- keit
1. (Einzelmes- sung)	0,9	0,4	6	0,01
1.	1,0	0,8	6	0,01
8., 9.	0,2	1,5	0,5	0,01

5.5.2.3. ThermoT50galDiff

Dieser Sensor besteht aus zwei Thermoelementen (Typ T), welche durch galvanische Abscheidung einer Kupferschicht auf $50\text{ }\mu\text{m}$ dünnen Konstantandrähten hergestellt wurden. Diese sind dann entgegengesetzt miteinander an zwei Anschlussstellen verschaltet, so dass das Ausgangssignal direkt proportional zur Differenztemperatur der beiden Sensoren ist.

Der Messeffekt bei der Dosierung von H_2O_2 bei verschiedenen Konzentrationen ist in Abbildung 4.107 dargestellt. Das Messsignal ist mit einem Rauschen und Schwankungen mit Amplituden von bis zu $2,8^{\circ}\text{C}$ (pp) überlagert. Bei den verschiedenen Konzentrationen bilden sich jedoch deutlich erkennbar Temperaturstufen aus. Die resultierende Kalibriergerade für H_2O_2 -Ausgangskonzentrationen von 35 % in Abbildung 4.109 weist eine Steigung von $0,9^{\circ}\text{C}/\text{Vol.}\text{-}\%$ auf. Die Standardabweichung, mit der die Messpunkte um die Kalibriergerade verteilt sind, beträgt $0,4^{\circ}\text{C}$. Während dieser Messung kann die H_2O_2 -Konzentration mit einer maximalen Genauigkeit von $0,9\text{ Vol.}\text{-}\%$, und unter Berücksichtigung des Rauschens (intrinsisches Thermorauschen) im Signal, mit einer minimalen Genauigkeit von $4,0\text{ Vol.}\text{-}\%$ bestimmt werden.

Die Empfindlichkeit des Sensors gegenüber H_2O lässt sich anhand der Messung in Abbil-

dung 4.108 bestimmen. Bei der Dosierung von 750 $\mu\text{l/s}$ Wasser sinkt das Messsignal von 22,3 °C um 2,2 °C. Die Empfindlichkeit beträgt somit $-0,003\text{ °C}/\mu\text{l/s}$. Die in Abbildung 4.109 gekennzeichneten Punkte bei der Dosierung von H_2O und H_2O_2 müssen folglich alle zu höheren Werten hin korrigiert werden. Bei einer maximalen Dosierung von 1100 $\mu\text{l/s}$ würde das Signal um 3,3 °C zu niedrigeren Werten hin verschoben. Eine eindeutige Unterscheidung von Wasser und H_2O_2 kann folglich erst ab einer H_2O_2 -Konzentration von 3,6 Vol.-% erfolgen.

Die Abhängigkeit des Messsignals von der eingestellten Gastemperatur beträgt bei einer H_2O_2 -Konzentration von 4,2 Vol.-% $-0,1\text{ °C}/\text{°C}$ (s. Abbildung 4.112). Bei Schwankungen von $\pm 5\text{ °C}$ würde das Messsignal um 1 °C variieren.

In Abbildung 4.113 sind alle mit diesem Sensor aufgenommenen Messpunkte dargestellt. Die Punkte teilen sich in drei Gruppen auf: zweiter bis fünfter, sechster und siebter sowie achter und neunter Tag. Die daraus ermittelten Mittelwerte mit deren Standardabweichungen sind in Abbildung 5.20 gegenüber der jeweiligen H_2O_2 -Konzentration aufgetragen. Durch die drei Gruppen sind jeweils Kalibriergeraden gelegt, welche einen Offset von 22,4 °C, 21,5 °C und 31,9 °C aufweisen. Der Sensor wurde nach dem 5. und dem 7. Tag in seiner Halterung bewegt, so dass sich die gemessene Temperaturdifferenz bei *keiner* Dosierung verändert hat.

Die ermittelten Sensitivitäten während der drei unterschiedlichen Messreihen sind folgende: 2. - 5. Tag $1,6\text{ °C}/\text{Vol.-%} \pm 0,1\text{ °C}/\text{Vol.-%}$, 6. und 7. Tag $1,0\text{ °C}/\text{Vol.-%}$ und 8. und 9. Tag $1,5\text{ °C}/\text{Vol.-%} \pm 0,1\text{ °C}/\text{Vol.-%}$. Die maximale Standardabweichung bei den Messreihen beträgt 1,6 °C (bei 7,5 Vol.-%) am 2. bis 5. Tag, 1,0 °C (bei 0 Vol.-%) am 6. und 7. Tag und am 8. und 9. Tag 1,4 °C (bei 0 Vol.-%). Auf Grund der Fehler der Sensitivitäten und der maximalen Standardabweichungen ergibt sich eine Genauigkeit in der Bestimmung der H_2O_2 -Konzentration von 2,5 Vol.-%, 2,0 Vol.-% und 2,4 Vol.-%.

In Tabelle 5.10 sind die oben diskutierten, ermittelten Kennwerte einer einzelnen Messung und der zusammengefassten Messungen aufgelistet. Durch Drehung des Sensors nach dem 5. und dem 7. Messtag verändert sich sowohl die Sensitivität des Sensors als auch die untere Nachweisgrenze von 3,6 Vol.-% auf 0,8 Vol.-%.

Dieser Sensor weist ein hohes Signalrauschen durch die intrinsischen Eigenschaften und Schwingungen der Thermoelemente auf, was sich in der Genauigkeit der Messungen niederschlägt und ist daher nur bedingt zur Realisierung eines H_2O_2 -Sensors geeignet.

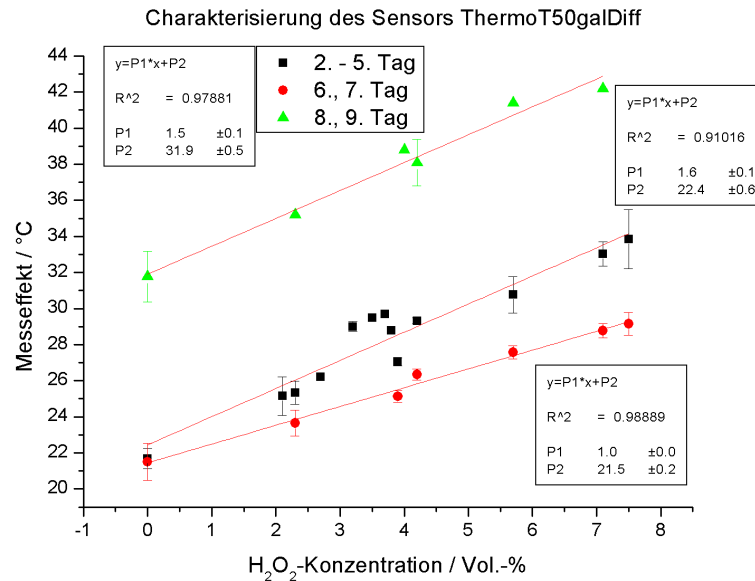


Abbildung 5.20.: Messpunkte mit deren Standardabweichungen aller Messungen des Sensors ThermoT50galDiff.

Tabelle 5.10.: Sensorparameter des Sensors ThermoT50galDiff.

Tag	Sensitivität / °C/Vol.-%	Genauigkeit / Vol.-%	untere Nach- weisgrenze / Vol.-%	Temperatur- empfindlich- keit
1. (Einzelmes- sung)	0,9	0,4	3,6	-0,1
2. - 5.	1,6	2,5	3,6	-0,1
6., 7.	1,0	2,0	2,6	-0,1
8., 9.	1,5	2,4	0,8	-0,1

5.5.2.4. Pt100 Chipsensor

Bei diesem Sensor wurden zwei handelsübliche Pt100 Chipsensoren mit Teflon beschichtet und auf einem zusätzlich Manganoxid immobilisiert. Bei einer Messung wurde die Sensitivität zu $4,6\text{ °C/Vol.-%}$ bestimmt und die Standardabweichung, mit der die Messpunkte um die Kalibriergerade verteilt sind, beträgt $1,3\text{ °C}$ (s. Abbildung 4.117). Die Schwankungen im Signal betragen 1 °C (s. Abbildung 4.116). Der Fehler in der Bestimmung der H_2O_2 -Konzentration beträgt maximal $0,3\text{ Vol.-%}$.

Während dieser Messung wurde auch der Einfluss von Wasser auf das Sensorsignal untersucht; die Querempfindlichkeit beträgt $4 \times 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C}/\mu\text{l/s}$. Bei einer maximalen Dosierung von $1100 \mu\text{l/s}$ Wasser würde der Messeffekt um $4,4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ erhöht. Mit der Empfindlichkeit des Sensors gegenüber H_2O_2 bei dieser Messung von $4,6 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{Vol.}\%$, könnte zwischen Wasser und H_2O_2 ab einer H_2O_2 -Konzentration von $1 \text{ Vol.}\%$ unterschieden werden.

Die Empfindlichkeit dieser Ausführungsform gegenüber der eingestellten Gastemperatur ist mit $-0,008 \text{ }^{\circ}\text{C}/^{\circ}\text{C}$ äusserst gering (s. Abbildung 4.120) und verursacht bei möglichen Regeltemperaturschwankungen von $\pm 5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ Signaländerungen von lediglich $0,08 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Der Temperatureinfluss ist hier folglich vernachlässigbar. Aus Abbildung 4.118 geht hervor, dass während der Änderung der Gastemperatureinstellung von $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $330 \text{ }^{\circ}\text{C}$ die Temperatur an dem Referenzsensor im TO-Gehäuse um $59 \text{ }^{\circ}\text{C}$ variiert. Diese Temperaturveränderung hat nahezu keinen Einfluss auf die Zerfallsrate des H_2O_2 am aktivierten Sensor.

In Abbildung 4.121 sind die Kalibrierpunkte des Sensors von Messungen an neun verschiedenen Tagen dargestellt. Bei der Punkteschar sind zwei Gruppen erkennbar, welche dicht beieinander liegende Punkte vereinen. Die eine Gruppe umfasst die Messpunkte des 1., 2. und 3. Messtages und die andere Gruppe die Punkte des 4. bis 8. Messtages. Die resultierenden Mittelwerte mit deren Standardabweichungen sind in Abbildung 5.21 zusammen mit den berechneten Kalibriergeraden dargestellt. Der Offset der ersten drei Tage beträgt $3,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und der weiteren Tage $9,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Veränderung des Offsets kommt durch eine Positionsveränderung des Sensors nach dem 3. Messtag zustande. Die mittlere Empfindlichkeit der ersten drei Messtage beträgt $3,5 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{Vol.}\%$ mit einer Standardabweichung von $0,1 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{Vol.}\%$ und die der letzten Messtage $4,4 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{Vol.}\%$ mit einer Standardabweichung von $0,2 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{Vol.}\%$. Für die ersten Messtage beträgt die höchste Standardabweichung bei einem Messpunkt $1,2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (bei $7,1 \text{ Vol.}\%$) und bei den anderen Messtagen $3,2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (bei $7,5 \text{ Vol.}\%$). Die Genauigkeit einer H_2O_2 -Konzentrationsbestimmung ohne Berücksichtigung von Schwankungen im Messsignal beträgt in der ersten Gruppe $0,6 \text{ Vol.}\%$ und in der zweiten Gruppe $1,8 \text{ Vol.}\%$. Die Signalschwankungen sind in der Berechnung der Standardabweichungen der einzelnen Messpunkte berücksichtigt und haben keinen weiteren Einfluss auf die Genauigkeit einer H_2O_2 -Bestimmung.

In Tabelle 5.11 sind die oben diskutierten, ermittelten Kennwerte einer einzelnen Messung und der zusammengefassten Messungen aufgelistet. Dieser Sensor weist eine hervorragende Genauigkeit in der H_2O_2 -Bestimmung innerhalb einer einzelnen Messung auf. Auch

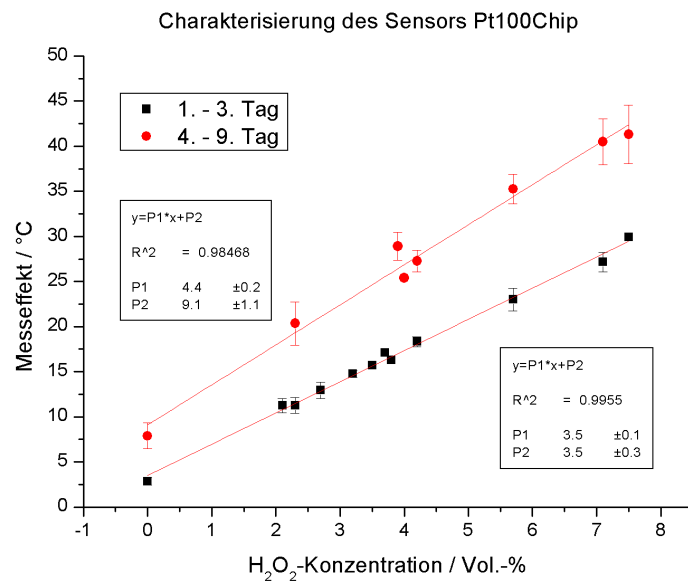


Abbildung 5.21.: Messpunkte mit deren Standardabweichungen aller Messungen des Sensors Pt100Chip.

bei der Bestimmung über mehrere Messtage ist sowohl die Genauigkeit sehr hoch als auch die untere Nachweisgrenze des Sensors sehr gering.

Tabelle 5.11.: Sensorparameter des Sensors Pt100Chip.

Tag	Sensitivität / °C/Vol.-%	Genauigkeit / Vol.-%	untere Nach- weisgrenze / Vol.-%	Temperatur- empfindlich- keit
1. (Einzelmes- sung)	4,6	0,3	1	-0,008
1. - 3.	3,5	0,6	1	-0,008
4. - 9.	4,4	1,8	0,6	-0,008

Dieser Sensor eignet sich auf Grund seiner Eigenschaften besonders für die Realisierung eines weiterzuentwickelnden kommerziellen Produkts.

5.5.3. Vergleich der Ausführungsformen im TO-Gehäuse

Nachdem die Ausführungsform als Fühleraufbau bereits in Kapitel 5.5.1 bewertet wurden und festgestellt werden konnte, dass diese sich nicht für die Realisierung eines H_2O_2 -Sensors eignen, werden in diesem Kapitel lediglich die Aufbauten im TO-Gehäuse verglichen.

In den Einzeldiskussionen der verschiedenen Aufbauten wurden Positionsänderungen der Sensoren im Gasstrom und deren Auswirkungen auf das Messsignal diskutiert. Für jeden Sensor wurden folglich positionsabhängige Kennwerte ermittelt, die in Tabelle 5.12 für jeden Sensor aufgelistet sind. Die aufgelisteten Werte entstammen aus der Mittelung von Messpunkten über mehrere Tage, d.h. geringe Positionsveränderungen, die während des Betriebs auftreten und die Reproduzierbarkeit negativ beeinflussen, sind mit in den Kennwerten berücksichtigt.

Der Sensor ThermoT500 weist eine geringere Sensitivität bei einer höheren Genauigkeit als die beiden Sensoren ThermoT50gal und ThermoT50galDiff, auf. Durch den 500 μm dicken Draht (dessen Wärmekapazität höher, aber dessen Wärmewiderstand niedriger als der der 50 μm dünnen Drähte ist) des Sensors ThermoT500 werden die Vergleichsstellen stärker erwärmt als bei den anderen beiden Sensoren, was zu einer geringeren Sensitivität führt. Die Genauigkeit einer Messung ist jedoch höher, da der Sensor durch Schwingungen nicht in dem gleichen Maße beeinflusst wird, wie die beiden anderen ThermoT-Sensoren.

Im direkten Vergleich fällt auf, dass sich die Ergebnisse mit den verschiedenen Thermo-elementaufbauten ThermoT50gal und ThermoT50galDiff nicht wesentlich voneinander unterscheiden. Die verschiedenen Ergebnisse mit diesen Transducern sind auf konstruktive Einflüsse des Sensors und die Positionierung im Gasstrom sowie die Auswirkung des intrinsischen Rauschens der Differenzanordnung zurückzuführen.

Der Sensor Pt100Chip zeigt die beste Performance aller Sensoren in allen Bereichen und selbst Veränderungen in der Position und Lage haben nicht dieselben, gravierenden Einflüsse, wie bei den anderen Sensoren. Auf Grund der wesentlich grösseren Oberfläche der Sensoren wird auch die gemessene Temperatur über eine grössere Fläche integriert und somit fallen geringe Fluktuationen nicht in dem Maße ins Gewicht, wie bei den anderen Sensoren.

In Tabelle 5.13 sind die Sensitivitäten, Genauigkeiten, unteren Nachweisgrenzen und Temperaturempfindlichkeiten der Sensoren bei den einzelnen Messungen aufgelistet. Die zuvor

Tabelle 5.12.: Sensorparameter der einzelnen Ausführungsformen im TO-Gehäuse bei jeweils gleichartigen Messungen.

Sensor / Position	Sensitivität / °C/Vol.-%	Genauigkeit / Vol.-%	untere Nach- weisgrenze / Vol.-%	Temperatur- empfindlich- keit
ThermoT500 / 1	0,6	1,3	2	0,01
ThermoT500 / 2	0,5	1,2	1,8	0,01
ThermoT50gal / 1	1,0	0,8	6	0,01
ThermoT50gal / 2	0,2	1,5	0,5	0,01
Thermo- T50galDiff / 1	1,6	2,5	3,6	-0,1
Thermo- T50galDiff / 2	1,0	2,0	2,6	-0,1
Thermo- T50galDiff / 3	1,5	2,4	0,8	-0,1
Pt100Chip / 1	3,5	0,6	1	-0,008
Pt100Chip / 2	4,4	1,8	0,6	-0,008

gemachten Annahmen werden durch die Werte in dieser Tabelle bestätigt. Die Ergebnisse der Sensoren ThermoT500, ThermoT50gal und ThermoT50galDiff sind sehr ähnlich, wobei insbesondere die Sensoren mit den 50 µm dünnen Drähten gleiche Werte in Bezug auf Sensitivität und Genauigkeit aufweisen. Der Sensor Pt100Chip weist mit Abstand die höchste Sensitivität und Genauigkeit bei der kleinsten unteren Nachweisgrenze auf (vgl. auch hierzu Abbildung 5.22).

In Abbildung 5.22 sind die Sensitivitäten der einzelnen Sensoren aus Tabelle 5.13 zusammen in einem Diagramm dargestellt. Alle Sensoren sprechen mit einer signifikanten Signaländerung innerhalb von 6 s (im Mittel) auf einen am Versuchsstand eingestellten

Tabelle 5.13.: Sensorparameter der einzelnen Ausführungsformen im TO-Gehäuse einzelner Messungen.

Sensor	Sensitivität / °C/Vol.-%	Genauigkeit / Vol.-%	untere Nachweisgrenze / Vol.-%	Temperaturempfindlichkeit
ThermoT500	0,6	0,3	2	0,01
ThermoT50gal	0,9	0,4	6	0,01
Thermo-T50galDiff	0,9	0,4	3,6	-0,1
Pt100Chip	4,6	0,3	1,0	-0,008

Konzentrationswechsel an. Eine am Versuchsstand eingestellte Konzentrationsänderung des Gases stellt sich, wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben, nach spätestens 0,3s, bedingt durch die Laufzeit des Gases, ein. Berücksichtigt man zusätzlich die Taktzeit der Dosierkolbenpumpe, sollte sich die neue Konzentration nach spätestens 1,3s einstellen. Die „Netto-Ansprechzeit“ für eine erste Signaländerung beträgt folglich 5s anstatt der gemessenen 6s. Die t_{90} -Zeit beträgt für alle Sensoren 50s.

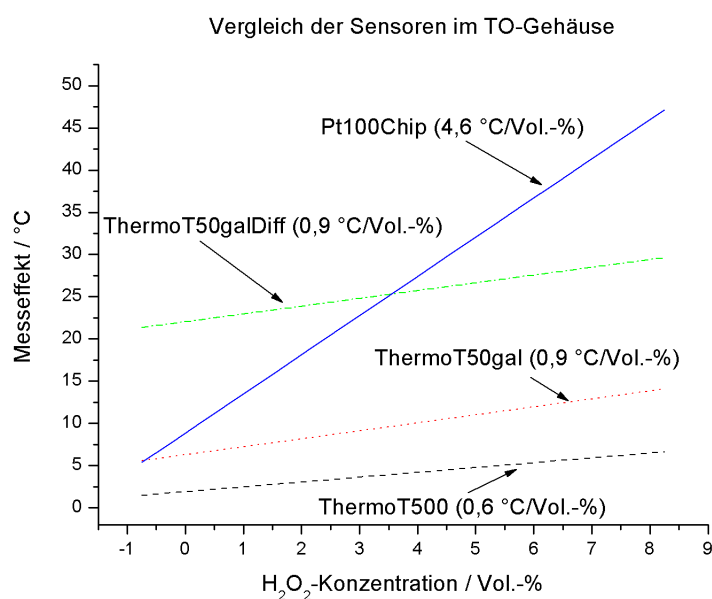


Abbildung 5.22.: Über mehrere Messtage gemittelte Sensitivitäten der einzelnen Sensoren.

Im direkten Vergleich der Photographien der einzelnen Sensoren unmittelbar nach deren

Herstellung (siehe Abbildungen 3.18(b), 3.19(b), 3.20(b) und 3.21(b)) und nach deren Verwendung im H_2O_2 -Gasstrom (siehe Abbildungen 4.97, 4.106, 4.114 und 4.122) kann für den Aufbau im TO-Gehäuse für alle Sensoren folgende Aussage getroffen werden: Die Grundierung wird unter H_2O_2 -Atmosphäre angegriffen, was auf eine nicht vollständig geschlossene Teflonschicht zurückzuführen ist. Daraus resultierend löst sich in einzelnen Bereichen die Teflonschicht insbesondere vom Sockel ab. Die Temperatursensoren bleiben aber in den relevanten Bereichen vom Teflon bedeckt, so dass die passivierende Wirkung hier gewährleistet bleibt. Das Manganoxid haftet auch nach mehreren Tagen unter H_2O_2 -Atmosphäre unverändert auf dem Teflon und es sind keine Veränderungen bzw. Verunreinigungen des Katalysators feststellbar. Das Edeltstahlgitter der Sensoren im TO-Gehäuse bietet folglich einen ausreichenden Schutz des Sensors vor mechanischen Einflüssen.

Unter Einbeziehung aller diskutierten Aspekte kann abschliessend festgestellt werden, dass das vorgestellte Konzept mit der Verwendung von Pt100-Chipsensoren im TO-Gehäuse die verlässlichsten und reproduzierbarsten Resultate liefert. Das TO-Gehäuse mit Edeltstahlgitter sorgt dabei im Sensorinneren für stabilisierte Umgebungsbedingungen.

6. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit sollte ein H_2O_2 -Messverfahren entwickelt werden, um die mikrobiozide Wirksamkeit in aseptischen Verpackungsanlagen zu überwachen. Während klassische Verfahren diese Wirkung direkt anhand der Tötungsrate an mikrobiologischen Proben (Sporen) untersuchen, sollten im Rahmen dieser Arbeit alternative Verfahren entwickelt werden, welche sich für eine „on-line“-Überwachung eignen.

Zur Durchführung dieser Untersuchungen wurde ein Versuchsstand konzeptioniert, mit welchem die verschiedenen Parameter der H_2O_2 -Konzentration, der H_2O -Konzentration, der Temperatur, des Volumenstromes und der H_2O_2 -Dosis variiert werden können. Der Versuchsstand wurde so ausgelegt, dass sowohl Tests mit mikrobiologischen Proben mit verschiedenen, kommerziell erhältlichen Gassensoren, mit diversen Materialien zur Entwicklung eines H_2O_2 -Gassensors als auch mit unterschiedlichen Sensor-Eigenentwicklungen durchgeführt werden können. Das Temperaturverhalten sowie die Fließgeschwindigkeiten des Sterilisationsgases im Versuchsstand wurden ermittelt und berechnet. Auf Grundlage dieser Daten wurde mittels einer numerischen Simulation der Zerfall von H_2O_2 in der Gasphase simuliert. Hierzu wurden zwei Reaktionsmechanismen, einer mit 4 Reaktionen und ein komplexerer mit 25 Reaktionen miteinander verglichen. Beide Simulationen zeigten, dass H_2O_2 erst ab einer Temperatur von 422°C homogen im Wesentlichen zu H_2O und O_2 zerfällt. Da die maximale Temperatur des Gases im Versuchsstand 310°C beträgt, ist davon auszugehen, dass innerhalb dieses Temperaturbereichs kein H_2O_2 zerfällt; ausgehend von der zudosierten Menge H_2O_2 zum Luftstrom kann somit die Endkonzentration am Düsenausgang des Versuchsstandes berechnet werden.

Als ein Ansatz wurden kommerziell erhältliche Sensoren auf deren Eignung als H_2O_2 -Sensor untersucht. Es wurde geprüft, inwieweit sich eine Korrelation zwischen den Sensorsignalen und der zusätzlich ermittelten mikrobiologischen Tötungsrate ergibt. Als handelsübliche Sensoren wurden vier verschiedene Halbleitergassensoren und ein Festkörperelektrolytsensor ausgewählt. Bei den Gassensoren wurde darauf geachtet, dass diese verschiedene Querempfindlichkeiten aufweisen, da dadurch ein unterschiedliches Ansprechen

der Sensoren auf ein Gas zu erwarten ist. Der Festkörperelektrolytsensor weist eine hohe Spezifität für Sauerstoff und nur sehr geringe Querempfindlichkeiten auf. Es wurden verschiedene Parametersets der Gaszusammensetzung untersucht, während die mikrobiologische Wirksamkeit gemessen und die Sensorsignale aufgenommen wurden. Anschliessend wurde das Ansprechverhalten der Sensoren auf die verschiedenen Parameter hin untersucht und ermittelt, ob sich die Sensorsignale mit der Tötungsrate korrelieren lassen. Alle Gassensoren wiesen eine Korrelation mit der H_2O_2 -Konzentration auf, obgleich eine Veränderung der H_2O_2 -Ausgangskonzentration (Veränderung des Wassergehaltes im Gas) einen erheblichen Einfluss auf die Messsignale hatte. Die Signaländerungen, insbesondere die der Halbleitergassensoren, waren bei der Dosierung von H_2O_2 sehr gering und bei drei der vier Halbleitergassensoren mit einer hohen Standardabweichung behaftet. Aus diesen Gründen ist mit den einzelnen kommerziell erhältlichen Gassensoren keine H_2O_2 -Konzentrationsbestimmung in aseptische Verpackungsanlagen möglich. Bei den Untersuchungen zu den mikrobiologischen Tötungsraten wiesen die Sensoren eine grosse Streuung auf. Lediglich ein Halbleitergassensor (TGS 816) zeigte eine eindeutige Korrelation mit der mikrobiologischen Tötungsrate. Für alle Parameterveränderungen (Temperatur, Ausgangskonzentration, Konzentration), ausser der Dosisveränderung, konnte eine eindeutige Korrelation gefunden werden. Bei einer zusätzlichen Überwachung der Expositionszeit und des Volumenstromes liesse sich eine eindeutige Korrelation für alle Parameteränderungen durchführen und eine Genauigkeit in der Bestimmung der Tötungsrate von einer Dekade erreichen.

Zur Entwicklung eines H_2O_2 -Sensors wurde nach einer ausführlichen Literaturstudie das kalorimetrische Prinzip ausgewählt und ein Patent angemeldet. Es wurde ein „3-Sensoraufbau“ entwickelt, mit welchem sich verschiedene Materialien auf deren katalytische Wirksamkeit hin untersuchen lassen. Da H_2O_2 sehr unspezifisch an unterschiedlichen Oberflächen zerfällt, ist es unbedingt notwendig, zur Realisierung eines Referenzsensors in einer kalorimetrischen Sensoranordnung ein geeignetes Passivierungsmaterial zu finden. Als am besten geeignetes Material wurden galvanisch abgeschiedenes Nickel und Teflon® charakterisiert. Weiterhin wurden verschiedene katalytisch aktive Materialien für den spezifischen Zerfall von H_2O_2 auf deren Wirksamkeit hin untersucht. Hierbei wies über eine chemische Reaktion hergestelltes Manganoxid die besten Eigenschaften auf. Wenn dieses nochmals gemörsert und als Pulver in eine Teflonmatrix gebunden wird, kann die katalytische Aktivität, auf Grund der vergrösserten Oberfläche, nochmals erhöht werden.

Die am besten geeigneten Kombinationen aus Passivierungsmaterialien und Katalysatoren wurden anschliessend in verschiedenen Konzepten zur Realisierung eines Sensors untersucht. Als geeignetestes Konzept erwies sich die Anbringung von zwei Temperatursensoren in einem Transistorgehäuse. In dem Transistorgehäuse befindet sich ein Fenster, welches mit einem Edstahlgitter versehen ist. Dieses „Housing“ ist für eine reproduzierbare Funktionsweise des Sensors von ausserordentlicher Wichtigkeit. Durch diesen Aufbau wird der innere Teil des Gassensors von Unregelmäßigkeiten im Gasstrom (Turbulenzen) und von Partikeln im Gasstrom abgeschirmt. Die beiden Temperatursensoren im Inneren des Gehäuses wurden mit Teflon® beschichtet und der „aktive“ zusätzlich mit Manganoxidpulver. Die besten Resultate wurden mit Pt100-Chipsensoren als Transducer erreicht. Bei diesen war im Vergleich zu den verwendeten Thermoelementen der Messeffekt am höchsten und das Messrauschen am niedrigsten. Der favorisierte Sensor weist bei einer Einzelmessung eine Sensitivität von $4,6\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{Vol.}\%$ (Genauigkeit von $0,3\text{ Vol.}\%$) mit einer sehr geringen Querempfindlichkeit gegenüber dem Wassergehalt und der Temperatur des Gases auf.

Die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse können für verschiedenste Weiterentwicklungen genutzt werden. Die Untersuchungen zum H_2O_2 -Zerfall können direkt für die Auslegung von industriellen, aseptischen Verpackungsanlagen genutzt werden. Auf Grund der theoretischen Betrachtungen könnte der Sterilisationsprozess optimiert und dadurch Kosten und Ressourcen eingespart werden. Die Verwendung verschiedener kommerziell erhältlicher Gassensoren in einem „Sensorarray“ könnte durch die Anwendung komplexerer Analysemethoden, wie z.B. der „Fuzzy-Logik“ oder einer „Principal-Component Analyse“, zu einer eindeutigen Korrelation der Sensorsignale mit der H_2O_2 -Konzentration bzw. mit der mikrobiologischen Tötungsrate führen. Durch die hohe Verfügbarkeit solcher Sensoren ist die Realisierung eines „Sensorsystems“ mit möglichst geringen technischen Aufwand möglich. Hinsichtlich der Neuentwicklung eines H_2O_2 -Sensors sollten zukünftige Untersuchungen auf eine reproduzierbare, industrietaugliche Herstellung der Sensoren fokussieren. Durch den Einsatz von Dünnschichttechnologien zur Realisierung eines Sensors könnten Herstellungsprozesse automatisiert, der Sensor kleiner gestaltet und die Ansprechzeit verkürzt werden. Hierbei kann der Wirkungsgrad der Katalysatoren durch eine optimierte Oberflächenstruktur (z.B. der Korngrösse des Manganoxids) verbessert werden. Bei einer entsprechenden Weiterentwicklung könnte somit die „in-line“-Messung der H_2O_2 -Konzentration an verschiedenen Stellen in einer Verpackung realisiert werden. Weiterhin könnte durch die Auslegung eines hybriden Systems (Sensor, Signalübertragung) eine drahtlose Übertragung der gemessenen H_2O_2 -Konzentration sichergestellt werden.

Literaturverzeichnis

- [1] BUNDESGESETZBLATT: *Verordnung über die Vermeidung und Verwertung von Verpackungsabfällen*. Gesetzestext. http://www.rechtliches.de/info_VerpackV.html. Version: 1998
- [2] BERGER, K.: Role of Packaging in Society and the Environment. In: *edis University of Florida* (2002), S. ABE336
- [3] GOULD, G. W.: Methods for preservation and extension of shelf life. In: *International Journal of Food Microbiology* 33 (1996), Nr. 1, S. 51–64
- [4] APPENDINI, P. ; HOTCHKISS, J. H.: Review of antimicrobial food packaging. In: *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 3 (2002), Nr. 2, S. 113–126
- [5] MURANYI, P. ; WUNDERLICH, J. ; DOBOSZ, M.: Sterilisation von Abfüllmaschinen: Standardisierung von Bioindikatoren, Untersuchungsmethoden und Validierungsverfahren. In: *Chemie Ingenieur Technik* 78 (2006), Nr. 11, S. 1667–1673
- [6] CHUAQUI-OFFERMANN, N.: Food packaging materials and radiation processing of food: A brief review. In: *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry* 34 (1989), Nr. 6, S. 1005–1007
- [7] WILDBRETT, G.: Chemische Verfahren zur Reinigung und Sterilisation von Aseptikanlagen. In: *Chemie Ingenieur Technik* 78 (2006), Nr. 11, S. 1623–1632
- [8] SMITH, J. P. ; RAMASWAMY, H. S. ; SIMPSON, B. K.: Developments in food packaging technology. Part I: Processing/cooking considerations. In: *Trends in Food Science & Technology* 1 (1990), S. 107–110
- [9] MARQUIS, R. ; BALDECK, J.: Sporicidal interactions of ultraviolet irradiation and hydrogen peroxide related to aseptic technology. In: *Chemical Engineering and Processing* 46 (2007), Nr. 6, S. 547–553

- [10] BRUNNER, D.: *Guide to good Manufacturing Practice for Medicinal Products*. Pharmaceutical Inspection Co-operation, 2004
- [11] KLAPES, N. A. ; VESLEY, D.: Vapor-phase hydrogen peroxide as a surface decontaminant and sterilant. In: *Applied Environmental Microbiology* 56 (1990), Nr. 2, S. 503–506
- [12] HAGE, R. ; LIENKE, A.: Anwendung von Übergangsmetallkomplexen zum Bleichen von Textilien und Holzpulpe. In: *Angewandte Chemie* 118 (2006), Nr. 2, S. 212–229
- [13] Schutzrecht US 2158525 (1939). RIEDL, H.-J. ; PFLEIDERER, G. (Erfinder).
- [14] Schutzrecht US 2479111 (1949). HARRIS, C. R. (Erfinder).
- [15] Schutzrecht WO002002027071A1 (2002). LEHMANN, T. ; STENNER, P. (Erfinder).
- [16] YAMANAKA, I. ; ONIZAWA, T. ; TAKENAKA, S. ; OTSUKA, K.: Direct and continuous production of hydrogen peroxide with 93 % selectivity using a fuel-cell system. In: *Angewandte Chemie* 115 (2003), Nr. 31, S. 3781–3783
- [17] Schutzrecht DE 3602951 A1 (1986). CLIPPER, D. ; NORFLEET, J. (Erfinder).
- [18] Schutzrecht KR 1020040104108 A (2004). BAEK, I. S. ; CHO, I. S. ; LEE, J. H. (Erfinder).
- [19] Schutzrecht US 5741525 (1998). LARSEN, B. (Erfinder).
- [20] Schutzrecht WO 94/00159 (1994). ZELEZNIK, L. (Erfinder).
- [21] Schutzrecht DE 699 23 987 T2 (2006). KARAGOEZIAN, H. L. (Erfinder).
- [22] CENGEL, Y. A.: *Heat Transfer: A Practical Approach*. 2. Mc Graw Hill, 2003
- [23] GMEHLING, J. ; BREHM, A.: *Grundoperationen - Lehrbuch der Technischen Chemie*. Bd. 2. Georg Thieme Verlag, 1996
- [24] ATKINS, P. W.: *Physikalische Chemie*. 1. VCH Verlagsgesellschaft, 1987
- [25] FOGLER, S.: *Elements of Chemical Reaction Engineering*. Prentice Hall, 2005
- [26] WALLHÄUSSER, K. H.: *Praxis der Sterilisation Desinfektion-Konservierung*. 4. Georg Thieme Verlag, 1988

- [27] BERNDL, E. H. ; FLÖRKE, R.: *Code of Practice Testing the Effectiveness of Aseptic Plants Fitted with Packaging Sterilization Devices*, 2002
- [28] ENGELHARD, P. ; KULOZIK, U.: Packstoffentkeimung mittels Wasserstoffperoxid - Methoden und Kombinationsverfahren. In: *Chemie Ingenieur Technik* 78 (2006), Nr. 11, S. 1717–1722
- [29] REUTER, H.: Aseptisches Verpacken von Lebensmitteln - Grundlagen und Stand der Technik. In: *Chemie Ingenieur Technik* 58 (1986), Nr. 10, S. 785–793
- [30] Schutzrecht US 5518591 (1996). PULLIAINEN, M. ; LAURILA, T. ; SAVISALO, H. (Erfinder).
- [31] HALL, S. B. ; KHUDAISH, E. A. ; HART, A. L.: Electrochemical oxidation of hydrogen peroxide at platinum electrodes. Part 1. An adsorption-controlled mechanism. In: *Electrochimica Acta* 43 (1997), Nr. 5-6, S. 579–588
- [32] HALL, S. B. ; KHUDAISH, E. A. ; HART, A. L.: Electrochemical oxidation of hydrogen peroxide at platinum electrodes. Part II: Effect of potential. In: *Electrochimica Acta* 43 (1998), Nr. 14-15, S. 2015–2024
- [33] MEYER, H. ; DREWER, H. ; GRUENDIG, B. ; CAMMANN, K. ; KAKEROW, R. ; MANOLI, Y. ; MOKWA, W. ; ROSPERT, M.: Two-dimensional imaging of O₂, H₂O₂, and glucose distributions by an array of 400 individually addressable microelectrodes. In: *Analytical Chemistry* 67 (1995), Nr. 7, S. 1164–1170
- [34] SCHWAKE, A. ; ROSS, B. ; CAMMANN, K.: Chrono amperometric determination of hydrogen peroxide in swimming pool water using an ultramicroelectrode array. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 46 (1998), Nr. 3, S. 242–248
- [35] MATTOS, I. ; GORTON, L. ; RUZGAS, T. ; KARYAKIN, A. A.: Sensor for hydrogen peroxide based on prussian blue modified electrode: Improvement of the operational stability. In: *Analytical Sciences* 16 (2000), Nr. 8, S. 795–798
- [36] O'HALLORAN, M. P. ; PRAVDA, M. ; GUILBAULT, G. G.: Prussian blue bulk modified screen-printed electrodes for H₂O₂ detection and for biosensors. In: *Talanta* 55 (2001), Nr. 3, S. 605–611
- [37] RICCI, F. ; AMINE, A. ; PALLESCHI, G. ; MOSCONE, D.: Prussian blue based screen printed biosensors with improved characteristics of long-term lifetime and pH stability. In: *Biosensors and Bioelectronics* 18 (2003), Nr. 2-3, S. 165–174

- [38] TSENG, K.-S. ; CHEN, L.-C. ; HO, K.-C.: Amperometric detection of hydrogen peroxide at a Prussian blue-modified FTO electrode. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 108 (2005), Nr. 1-2, S. 738–745
- [39] CUI, K. ; SONG, Y. ; YAO, Y. ; HUANG, Z. ; WANG, L.: A novel hydrogen peroxide sensor based on Ag nanoparticles electrodeposited on DNA-networks modified glassy carbon electrode. In: *Electrochemistry Communications* 10 (2008), Nr. 4, S. 663–667
- [40] MADURAVEERAN, G. ; RAMARAJ, R.: Gold nanoparticles embedded in silica sol-gel matrix as an amperometric sensor for hydrogen peroxide. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 608 (2007), Nr. 1, S. 52–58
- [41] MIAO, X.-M. ; YUAN, R. ; CHAI, Y.-Q. ; SHI, Y.-T. ; YUAN, Y.-Y.: Direct electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide based on Nafion and copper oxide nanoparticles modified Pt electrode. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 612 (2008), Nr. 2, S. 157–163
- [42] SALIMI, A. ; HALLAJ, R. ; SOLTANIAN, S. ; MAMKHEZRI, H.: Nanomolar detection of hydrogen peroxide on glassy carbon electrode modified with electrodeposited cobalt oxide nanoparticles. In: *Analytica Chimica Acta* 594 (2007), Nr. 1, S. 24–31
- [43] YAO, S. ; XU, J. ; WANG, Y. ; CHEN, X. ; XU, Y. ; HU, S.: A highly sensitive hydrogen peroxide amperometric sensor based on MnO₂ nanoparticles and dihexadecyl hydrogen phosphate composite film. In: *Analytica Chimica Acta* 557 (2006), Nr. 1-2, S. 78–84
- [44] EFTEKHARI, A.: Aluminum electrode modified with manganese hexacyanoferrate as a chemical sensor for hydrogen peroxide. In: *Talanta* 55 (2001), Nr. 2, S. 395–402
- [45] GARJONYTE, R. ; MALINAUSKAS, A.: Operational stability of amperometric hydrogen peroxide sensors, based on ferrous and copper hexacyanoferrates. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 56 (1999), Nr. 1-2, S. 93–97
- [46] GARJONYTE, R. ; MALINAUSKAS, A.: Electrocatalytic reactions of hydrogen peroxide at carbon paste electrodes modified by some metal hexacyanoferrates. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 46 (1998), Nr. 3, S. 236–241
- [47] MALINAUSKAS, A. ; ARAMINAITE, R. ; MICKEVICIUTE, G. ; GARJONYTE, R.: Evaluation of operational stability of Prussian blue- and cobalt hexacyanoferrate-based

- amperometric hydrogen peroxide sensors for biosensing application. In: *Materials Science and Engineering: C* 24 (2004), Nr. 4, S. 513–519
- [48] GAO, Z. ; IVASKA, A. ; LI, P. ; LUI, K. ; YANG, J.: Electrocatalysis and flow-injection analysis of hydrogen peroxide at a chemically modified electrode. In: *Analytica Chimica Acta* 259 (1992), Nr. 2, S. 211–218
- [49] GORTON, L.: A carbon electrode sputtered with palladium and gold for the amperometric detection of hydrogen peroxide. In: *Analytica Chimica Acta* 178 (1985), S. 247–253
- [50] JANASEK, D. ; VASTARELLA, W. ; SPOHN, U. ; TEUSCHER, N. ; HEILMANN, A.: Ruthenium/rhodium modified gold electrodes for the amperometric detection of hydrogen peroxide at low potentials. In: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 374 (2002), Nr. 7, S. 1267–1273
- [51] KOTZIAN, P. ; JANKU, T. ; KALCHER, K. ; VYTRAS, K.: Catalytic activity of iron hexacyanoosmate(II) towards hydrogen peroxide and nicotinamide adenine dinucleotide and its use in amperometric biosensors. In: *Analytica Chimica Acta* 599 (2007), Nr. 2, S. 287–293
- [52] LI, Z. ; CUI, X. ; ZHENG, J. ; WANG, Q. ; LIN, Y.: Effects of microstructure of carbon nanofibers for amperometric detection of hydrogen peroxide. In: *Analytica Chimica Acta* 597 (2007), Nr. 2, S. 238–244
- [53] LIN, Y. ; CUI, X. ; LI, L.: Low-potential amperometric determination of hydrogen peroxide with a carbon paste electrode modified with nanostructured cryptomelane-type manganese oxides. In: *Electrochemistry Communications* 7 (2005), Nr. 2, S. 166–172
- [54] MEHTA, A. ; PATIL, S. ; BANG, H. ; CHO, H. J. ; SEAL, S.: A novel multivalent nanomaterial based hydrogen peroxide sensor. In: *Sensors and Actuators A: Physical* 134 (2007), Nr. 1, S. 146–151
- [55] QU, F. ; YANG, M. ; JIANG, J. ; FENG, K. ; SHEN, G. ; YU, R.: Novel poly (neutral red) nanowires as a sensitive electrochemical biosensing platform for hydrogen peroxide determination. In: *Electrochemistry Communications* 9 (2007), Nr. 10, S. 2596–2600

- [56] RAVI SHANKARAN, D. ; IIMURA, K.-I. ; KATO, T.: A novel metal immobilized self-assembled surface for electrochemical sensing. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 96 (2003), Nr. 3, S. 523–526
- [57] TERASHIMA, C. ; RAO, T. N. ; SARADA, B. V. ; SPATARU, N. ; FUJISHIMA, A.: Electrodeposition of hydrous iridium oxide on conductive diamond electrodes for catalytic sensor applications. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 544 (2003), S. 65–74
- [58] ZENG, X. ; LIU, X. ; KONG, B. ; WANG, Y. ; WEI, W.: A sensitive nonenzymatic hydrogen peroxide sensor based on DNA-Cu₂⁺ complex electrodeposition onto glassy carbon electrode. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* In Press, Corrected Proof
- [59] AIZAWA, M. ; KARUBE, I. ; SUZUKI, S.: A specific bio-electrochemical sensor for hydrogen peroxide. In: *Analytica Chimica Acta* 69 (1974), Nr. 2, S. 431–437
- [60] AKGÖL, S. ; DINÇKAYA, E.: A novel biosensor for specific determination of hydrogen peroxide: catalase enzyme electrode based on dissolved oxygen probe. In: *Talanta* 48 (1999), Nr. 2, S. 363–367
- [61] CAMPANELLA, L. ; ROVERSI, R. ; SAMMARTINO, M. P. ; TOMASSETTI, M.: Hydrogen peroxide determination in pharmaceutical formulations and cosmetics using a new catalase biosensor. In: *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 18 (1998), Nr. 1-2, S. 105–116
- [62] CHEN, W. ; PARDUE, H. L.: Pseudo-equilibrium approach to the design and use of enzyme-based amperometric biosensors evaluated using a sensor for hydrogen peroxide. In: *Analytica Chimica Acta* 409 (2000), Nr. 1-2, S. 123–130
- [63] EKANAYAKE, E. M. ; PREETHICHANDRA, D. ; KANETO, K.: Bi-functional amperometric biosensor for low concentration hydrogen peroxide measurements using polypyrrole immobilizing matrix. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* In Press, Corrected Proof
- [64] LIU, H. ; YING, T. ; SUN, K. ; QI, D.: A reagentless biosensor highly sensitive to hydrogen peroxide based on new methylene blue N dispersed in Nafion® gel as the electron shuttle. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 417 (1996), Nr. 1-2, S. 59–64

- [65] MOODY, A. ; SETFORD, S. ; SAINI, S.: Peroxidase enzyme sensor for on-line monitoring of disinfection processes in the food industry. In: *The Analyst* 126 (2001), S. 1733–1739
- [66] RUAN, C. ; YANG, R. ; CHEN, X. ; DENG, J.: A reagentless amperometric hydrogen peroxide biosensor based on covalently binding horseradish peroxidase and thionine using a thiol-modified gold electrode. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 455 (1998), Nr. 1-2, S. 121–125
- [67] SONG, Y. ; WANG, L. ; REN, C. ; ZHU, G. ; LI, Z.: A novel hydrogen peroxide sensor based on horseradish peroxidase immobilized in DNA films on a gold electrode. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 114 (2006), Nr. 2, S. 1001–1006
- [68] SUN, Y.-X. ; ZHANG, J.-T. ; HUANG, S.-W. ; WANG, S.-F.: Hydrogen peroxide biosensor based on the bioelectrocatalysis of horseradish peroxidase incorporated in a new hydrogel film. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 124 (2007), Nr. 2, S. 494–500
- [69] ALPEEVA, I. S. ; NICULESCU-NISTOR, M. ; LEON, J. C. ; CSÖREGI, E. ; SAKHAROV, I. Y.: Palm tree peroxidase-based biosensor with unique characteristics for hydrogen peroxide monitoring. In: *Biosensors and Bioelectronics* 21 (2005), Nr. 5, S. 742–748
- [70] GASPAR, S. ; HABERMÜLLER, K. ; CSÖREGI, E. ; SCHUHMANN, W.: Hydrogen peroxide sensitive biosensor based on plant peroxidases entrapped in Os-modified polypyrrole films. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 72 (2001), Nr. 1, S. 63–68
- [71] MASCINI, M. ; IANNELLO, M. ; PALLESCHI, G.: A liver tissue-based electrochemical sensor for hydrogen peroxide. In: *Analytica Chimica Acta* 138 (1982), S. 65–69
- [72] SHI, C.-G. ; XU, J.-J. ; CHEN, H.-Y.: Electrogenenerated chemiluminescence and electrochemical bi-functional sensors for H_2O_2 based on CdS nanocrystals/hemoglobin multilayers. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 610 (2007), Nr. 2, S. 186–192
- [73] WANG, H. ; GUAN, R. ; FAN, C. ; ZHU, D. ; LI, G.: A hydrogen peroxide biosensor based on the bioelectrocatalysis of hemoglobin incorporated in a kieselgruber film. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 84 (2002), Nr. 2-3, S. 214–218
- [74] ZHANG, J. ; OYAMA, M.: A hydrogen peroxide sensor based on the peroxidase activity of hemoglobin immobilized on gold nanoparticles-modified ITO electrode. In: *Electrochimica Acta* 50 (2004), Nr. 1, S. 85–90

- [75] WIJESURIYA, D. ; LIN, M. S. ; RECHNITZ, G. A.: Grape tissue-based electrochemical sensor for the determination of hydrogen peroxide. In: *Analytica Chimica Acta* 234 (1990), S. 453–457
- [76] SERGEYEVA, T. A. ; LAVRIK, N. V. ; RACHKOV, A. E. ; KAZANTSEVA, Z. I. ; PILETSKY, S. A. ; EL'SKAYA, A. V.: Hydrogen peroxide - sensitive enzyme sensor based on phthalocyanine thin film. In: *Analytica Chimica Acta* 391 (1999), Nr. 3, S. 289–297
- [77] Schutzrecht US 4340448 (1982). SCHILLER, J. G. ; WINGARD JR., L. B. ; LIU, C.-C. (Erfinder).
- [78] SEO, H.-I. ; KIM, C.-S. ; SOHN, B.-K. ; YEOW, T. ; SON, M.-T. ; HASKARD, M.: ISFET glucose sensor based on a new principle using the electrolysis of hydrogen peroxide. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 40 (1997), Nr. 1, S. 1–5
- [79] SHUL'GA, A. A. ; GIBSON, T. D.: An alternative microbiosensor for hydrogen peroxide based on an enzyme field effect transistor with a fast response. In: *Analytica Chimica Acta* 296 (1994), Nr. 2, S. 163–170
- [80] ZHENG, X. ; GUO, Z.: Potentiometric determination of hydrogen peroxide at MnO₂-doped carbon paste electrode. In: *Talanta* 50 (2000), Nr. 6, S. 1157–1162
- [81] MARTIN, S. P. ; LYNCH, J. M. ; REDDY, S. M.: Optimisation of the enzyme-based determination of hydrogen peroxide using the quartz crystal microbalance. In: *Biosensors and Bioelectronics* 17 (2002), Nr. 9, S. 735–739
- [82] COLLAUDIN, A. B. ; BLUM, L. J.: Enhanced luminescent response of a fibre-optic sensor for H₂O₂ by a high-salt-concentration medium. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 39 (1997), Nr. 1-3, S. 189–194
- [83] JANASEK, D. ; SPOHN, U. ; BECKMANN, D.: Novel chemiluminometric H₂O₂ sensors for the selective flow injection analysis. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 51 (1998), Nr. 1-3, S. 107–113
- [84] JORGENSEN, A. M. ; MOGENSEN, K. B. ; KUTTER, J. P. ; GESCHKE, O.: A biochemical microdevice with an integrated chemiluminescence detector. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 90 (2003), Nr. 1-3, S. 15–21

- [85] LI, B. ; ZHANG, Z. ; JIN, Y.: Chemiluminescence flow biosensor for hydrogen peroxide with immobilized reagents. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 72 (2001), Nr. 2, S. 115–119
- [86] PRICE, D. ; WORSFOLD, P. J. ; FAUZI, R. ; MANTOURA, C.: Determination of hydrogen peroxide in sea water by flow-injection analysis with chemiluminescence detection. In: *Analytica Chimica Acta* 298 (1994), Nr. 1, S. 121–128
- [87] HANAOKA, S. ; LIN, J.-M. ; YAMADA, M.: Chemiluminescent flow sensor for H_2O_2 based on the decomposition of H_2O_2 catalyzed by cobalt(II)-ethanolamine complex immobilized on resin. In: *Analytica Chimica Acta* 426 (2001), Nr. 1, S. 57–64
- [88] CHOVIN, A. ; GARRIGUE, P. ; SOJIC, N.: Electrochemiluminescent detection of hydrogen peroxide with an imaging sensor array. In: *Electrochimica Acta* 49 (2004), Nr. 22-23, S. 3751–3757
- [89] LUO, L. ; ZHANG, Z.: Sensors based on galvanic cell generated electrochemiluminescence and its application. In: *Analytica Chimica Acta* 580 (2006), Nr. 1, S. 14–17
- [90] POZNYAK, S. ; KULAK, A.: Electroluminescent method for determining hydrogen peroxide and peroxydisulphate ions in aqueous solution using TiO_2 film electrodes. In: *Talanta* 43 (1996), Nr. 9, S. 1607–1613
- [91] DEL VILLAR, I. ; MATIAS, I. R. ; ARREGUI, F. J. ; ECHEVERRÍA, J. ; CLAUS, R. O.: Strategies for fabrication of hydrogen peroxide sensors based on electrostatic self-assembly (ESA) method. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 108 (2005), Nr. 1-2, S. 751–757
- [92] LENARCZUK, T. ; GLAB, S. ; KONCKI, R.: Application of Prussian blue-based optical sensor in pharmaceutical analysis. In: *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 26 (2001), Nr. 1, S. 163–169
- [93] Schutzrecht DE 19924856 A1 (2000). ABEL, P. U. ; SCHULZ, B. ; SCHWOCK, A. ; HÜCKER, G. (Erfinder).
- [94] HOLMSTROM, S. D. ; COX, J. A.: Solid-state voltammetric determination of gaseous hydrogen peroxide using nanostructured silica as the electrolyte. In: *Electroanalysis* 10 (1998), Nr. 9, S. 597–601

- [95] HUANG, H. ; DASGUPTA, P. ; GENFA, Z. ; WANG, J.: A pulse amperometric sensor for the measurement of atmospheric hydrogen peroxide. In: *Analytical Chemistry* 68 (1996), Nr. 13, S. 2062–2066
- [96] HUANG, H. ; DASGUPTA, P. K.: Renewable liquid film-based electrochemical sensor for gaseous hydroperoxides. In: *Talanta* 44 (1997), Nr. 4, S. 605–615
- [97] KULYS, J.: Flow-through amperometric sensor for hydrogen peroxide monitoring in gaseous media. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 9 (1992), Nr. 2, S. 143–147
- [98] KUWATA, S. ; SADAOKA, Y.: Detection of gaseous hydrogen peroxide using planar-type amperometric cell at room temperature. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 65 (2000), Nr. 1-3, S. 325–326
- [99] PAN, S. ; ARNOLD, M. A.: Amperometric internal enzyme gas-sensing probe for hydrogen peroxide. In: *Analytica Chimica Acta* 283 (1993), Nr. 2, S. 663–671
- [100] TONIOLO, R. ; GEATTI, P. ; BONTEMPELLI, G. ; SCHIAVON, G.: Amperometric monitoring of hydrogen peroxide in workplace atmospheres by electrodes supported on ion-exchange membranes. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 514 (2001), Nr. 1-2, S. 123–128
- [101] Schutzrecht GB 2308066 (1997). WATLING, D. ; MARTIN, A. M. (Erfinder).
- [102] Schutzrecht DE 19855120 A1 (1999). TAIZO, I. ; SHINICHI, A. ; AKIHIDE, T. (Erfinder).
- [103] Schutzrecht US 5608156 (1997). SHINICHI, A. ; TAIZO, I. (Erfinder).
- [104] OSTROVSKAYA, V. M. ; ZOLOTOV, Y. A. ; DAVYDOV, A. V.: Test determination of hydrogen peroxide with reagent indicator strips. In: *Journal of Analytical Chemistry* 54 (1999), S. 764–771
- [105] CORVELEYN, S. ; VANDENBOSSCHE, G. M. R. ; REMON, J. P.: Near-infrared (NIR) monitoring of H₂O₂ vapor concentration during vapor hydrogen peroxide (VHP) sterilisation. In: *Pharmaceutical Research* 14 (1997), Nr. 3, S. 294–298
- [106] Schutzrecht US 5872359 (1999). STEWART, B. ; SPARBER, G. ; ZEL, P. (Erfinder).
- [107] Schutzrecht US 6269680 B1 (2001). PRIEVE, J. F. ; JACOBS, P. T. ; LIN, S.-M. ; TIMMONS, R. B. (Erfinder).

- [108] CHEN, A. ; LUO, R. ; TAN, T.-C. ; LIU, C.-C.: A thick-film calorimetric sensor for monitoring the concentration of combustible gases. In: *Sensors and Actuators* 19 (1989), Nr. 3, S. 237–248
- [109] HOULET, L. F. ; SHIN, W. ; TAJIMA, K. ; NISHIBORI, M. ; IZU, N. ; ITOH, T. ; MATSUBARA, I.: Thermopile sensor-devices for the catalytic detection of hydrogen gas. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 130 (2008), Nr. 1, S. 200–206
- [110] LERCHNER, J. ; CASPARY, D. ; WOLF, G.: Calorimetric detection of volatile organic compounds. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 70 (2000), Nr. 1-3, S. 57–66
- [111] MAKOVOS, E. B. ; MONTAGUE, F. W. ; DUDIK, L. ; LIU, C.-C.: A calorimetric combustible gas detector employing platinum film heaters. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 12 (1993), Nr. 2, S. 91–94
- [112] RETTIG, F. ; MOOS, R.: Direct thermoelectric gas sensors: Design aspects and first gas sensors. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 123 (2007), Nr. 1, S. 413–419
- [113] VAUCHIER, C. ; CHARLOT, D. ; DELAPIERRE, G. ; ACCORSI, A.: Thin-film gas catalytic microsensor. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 5 (1991), Nr. 1-4, S. 33–36
- [114] CASEY, V. ; CLEARY, J. ; D'ARCY, G. ; MCMONAGLE, J. B.: Calorimetric combustible gas sensor based on a planar thermopile array: fabrication, characterisation, and gas response. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 96 (2003), Nr. 1-2, S. 114–123
- [115] SCHREITER, M. ; GABL, R. ; LERCHNER, J. ; HOHLFELD, C. ; DELAN, A. ; WOLF, G. ; BLÜHER, A. ; KATZSCHNER, B. ; MERTIG, M. ; POMPE, W.: Functionalized pyroelectric sensors for gas detection. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 119 (2006), Nr. 1, S. 255–261
- [116] Schutzrecht DE 3638789 A1 (1987). KRAHE, R. P. ; GIRARD, P. (Erfinder).
- [117] Schutzrecht WO 01/45754 A1 (2001). FRYER, B. ; TIMM, D. ; LIN, S.-M. ; HUI, H. ; NUTT, S. (Erfinder).
- [118] Schutzrecht EP 1 308 718 A2 (2003). HUI, H. K. ; ENGSTROM, K. ; FRYER, B. ; TIMM, D. ; LIN, S.-M. ; LEMUS, A. (Erfinder).
- [119] Schutzrecht EP 0 818 676 A1 (1998). MOSER, L. (Erfinder).

- [120] Schutzrecht US 5 167 927 (1992). KARLSON, E. L. (Erfinder).
- [121] Schutzrecht WO 2006/117328 A1 (2004). NÄTHER, N. ; SCHÖNING, M. J. ; HENKEL, H. ; SCHNEIDER, A. ; BERGER, J. ; EMMERICH, R. (Erfinder).
- [122] KAPPEL, C.: *Stoßwellenuntersuchungen zur Kinetik und Druckabhängigkeit der Wasserstoffperoxidpyrolyse mittels Laser-Absorptions-Spektroskopie*, Georg-August-Universität zu Göttingen, Diss., 2002
- [123] TSANG, W. ; HAMPSON, R. F.: Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part I. Methane and related compounds. In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 15 (1986), Nr. 3, S. 1087–1279
- [124] BAULCH, D. L. ; COBOS, C. J. ; COX, R. A. ; ESSER, C. ; FRANK, P. ; JUST, T. ; KERR, J. A. ; PILLING, M. J. ; TROE, J. ; WALKER, R. W. ; WARNATZ, J.: Evaluated Kinetic Data for Combustion Modelling. In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 21 (1992), Nr. 3, S. 411–734
- [125] BAULCH, D. L. ; COBOS, C. J. ; COX, R. A. ; FRANK, P. ; HAYMAN, G. ; JUST, T. ; KERR, J. A. ; MURRELLS, T. ; PILLING, M. J. ; TROE, J. ; WALKER, R. W. ; WARNATZ, J.: Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling. Supplement I. In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 23 (1994), Nr. 6, S. 847–848
- [126] KARKACH, S. P. ; OSHEROV, V. I.: Ab initio analysis of the transition states on the lowest triplet H_2O_2 potential surface. In: *The Journal of Chemical Physics* 110 (1999), Nr. 24, S. 11918–11927
- [127] WOOLDRIDGE, M. S. ; HANSON, R. K. ; BOWMAN, C. T.: A shock tube study of the $\text{OH} + \text{OH} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ reaction. In: *International Journal of Chemical Kinetics* 26 (1994), Nr. 4, S. 389–401
- [128] MILLER, J. A. ; GARRETT, B. C.: Quantifying the non-RRKM effect in the $\text{H} + \text{O}_2 \longleftrightarrow \text{OH} + \text{O}$ reaction. In: *International Journal of Chemical Kinetics* 29 (1997), Nr. 4, S. 275–287
- [129] COHEN, M. J. ; WILLETTS, A. ; HANDY, N. C.: Cumulative reaction probabilities for $\text{OH}^+\text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}^+\text{H}$ and $\text{ClH}^+\text{Cl} \longrightarrow \text{Cl}^+\text{HCl}$ from a knowledge of the anharmonic force field. In: *The Journal of Chemical Physics* 99 (1993), Nr. 8, S. 5885–5897

- [130] HIPPLER, H. ; RAHN, R. ; TROE, J.: Temperature and pressure dependence of ozone formation rates in the range 1–1000 bar and 90–370 K. In: *The Journal of Chemical Physics* 93 (1990), Nr. 9, S. 6560–6569
- [131] SHAW, R.: Estimation of rate constants as a function of temperature for the reactions $W + XYZ = WX + YZ$, where W, X, Y, and Z are H or O atoms. In: *International Journal of Chemical Kinetics* 9 (1977), Nr. 6, S. 929–941
- [132] LLOYD, A. C.: Evaluated and estimated kinetic data for phase reactions of the hydroperoxyl radical. In: *International Journal of Chemical Kinetics* 6 (1974), Nr. 2, S. 169–228
- [133] BAULCH, D. ; DRYSDALE, D. ; HOME, D. ; LLOYD, A.: *Homogeneous Gas Phase Reactions of the H_2-O_2 System*. Butterworth, 1972 (Evaluated kinetic data for high temperature reactions)
- [134] GERMANN, T. ; MILLER, W.: Quantum mechanical pressure-dependent reaction and recombination rates for $O+OH$; $H+O_2$, HO_2 . In: *Journal of Physical Chemistry A* 101 (1997), Nr. 36, S. 6358–6367
- [135] SCHOFIELD, K.: Evaluated chemical kinetic rate constants for various gas phase reactions. In: *Journal for Physical and Chemical Reference Data* 2 (1973), S. 25–84
- [136] CARIDADE, P. ; RODRIGUES, S. ; SOUSA, F. ; VARANDAS, A.: Unimolecular and bimolecular calculations for HN_2 . In: *Journal of Physical Chemistry A* 109 (2005), Nr. 10, S. 2356–2363
- [137] NÄTHER, N. ; JUÁREZ, L. ; EMMERICH, R. ; BERGER, J. ; FRIEDRICH, P. ; SCHÖNING, M.: Detection of Hydrogen Peroxide (H_2O_2) at Exposed Temperatures for Industrial Processes. In: *Sensors* 6 (2006), S. 308–317
- [138] NÄTHER, N. ; BERGER, J. ; EMMERICH, R. ; FRIEDRICH, P. ; HENKEL, H. ; SCHNEIDER, A. ; SCHÖNING, M. J.: Entwicklung einer kalorimetrischen H_2O_2 -Gassensoranordnung für die Prozessgaskontrolle. In: *8. Dresdner Sensor Symposium*, 2007, S. 261–264
- [139] NÄTHER, N. ; EMMERICH, R. ; BERGER, J. ; FRIEDRICH, P. ; HENKEL, H. ; SCHNEIDER, A. ; SCHÖNING, M.: A novel gas-phase hydrogen peroxide sensor basing on a combined physical/chemical transduction mechanism. In: *Materials Research Society Symposium Proceedings* Bd. 951, 2007, S. 0951–E12–03

- [140] ARAI, S. ; HASEGAWA, T. ; KANEKO, N.: Fabrication of three-dimensional Cu/Ni multilayered microstructure by wet process. In: *Electrochimica Acta* 49 (2004), Nr. 6, S. 945–950
- [141] BASKARAN, I. ; SANKARA NARAYANAN, T. ; STEPHEN, A.: Pulsed electrodeposition of nanocrystalline Cu-Ni alloy films and evaluation of their characteristic properties. In: *Materials Letters* 60 (2006), Nr. 16, S. 1990–1995
- [142] CLARKE, C. J. ; BROWNING, G. J. ; DONNE, S. W.: An RDE and RRDE study into the electrodeposition of manganese dioxide. In: *Electrochimica Acta* 51 (2006), Nr. 26, S. 5773–5784

A. Spezifikation H_2O_2



Produkt – Information

(10654,60004)

AOBAFOS

Chem. Bezeichnung: Wasserstoffperoxid 35%

ALLGEMEINE DATEN:

CAS-Nr. : 7722-84-1
EINECS Nr. : 231-765-0
Artikel-Nr. : 819791
Verpackung : 35kg, 65kg, 200kg 1000kg
Aussehen : flüssig, farblos

SPEZIFIKATION:

Prüfmerkmal	Methode	Anforderung
Gehalt	1301	35,0-35,5%
Stabilität bei 100°C	1302	max. 0,3 (mlO ₂ /min/25ml)
pH-Wert	1303	1,5-3,5

DURCHSCHNITTSANALYSE:

Phosphat max. 20 ppm
Glühverlust max. 5 ppm

OVERLACK

Gebr. Overlack
Chemische Fabrik GmbH
Aachener Straße 258
41061 Mönchengladbach

Briefadresse
Postfach 100560
41005 Mönchengladbach

Fon [02161] 356-0
Fax [02161] 356111

Deutsche Bank AG
(BLZ 31070001)
Konto 6125595

Sitz Mönchengladbach
Amtsgericht MG
HRB 1434

Geschäftsführer
Peter Overlack

Wir sind ein
PENTEST! 226

Die angegebenen Werte basieren auf den Informationen unserer Lieferanten. Vorstehende Angaben entbinden den Käufer nicht von der Durchführung einer Eingangskontrolle. Eine rechtlich verbindliche Zusicherung der Eignung des Produktes für einen bestimmten Einsatzzweck kann daraus nicht abgeleitet werden. Dieses Formular wurde maschinell erstellt und trägt daher keine Unterschrift.

Ausgabe: 1	erstellt:	Freigabe:
Datum: 30.11.2007	Annemarie Claßen	Annemarie Claßen

B. Patentschrift

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
9. November 2006 (09.11.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/117328 A1(51) Internationale Patentklassifikation:
G01N 25/32 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/061893

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. April 2006 (27.04.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2005 020 459.7 29. April 2005 (29.04.2005) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **SIG TECHNOLOGY AG** [CH/CH]; Laufengasse
18, CH-8212 Neuhausen Am Rheinfall (CH).

(72) Erfinder; und

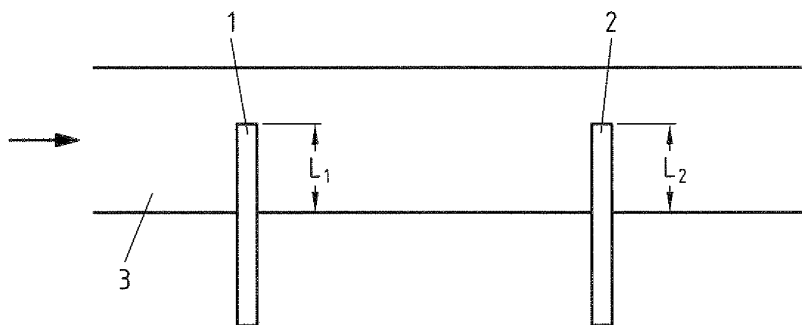
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **NÄTHER, Niko**[DE/DE]; Marktplatz 8, 52428 Jülich (DE). **SCHÖNING, Michael J.** [DE/DE]; Marconistrasse 2, 52428 Jülich (DE). **HENKEL, Hartmut** [DE/DE]; In den Anwesen 6, 68723 Oftersheim (DE). **SCHNEIDER, Andreas** [DE/DE]; Kurfürstenstrasse 46a, 68723 Schwetzig (DE). **BERGER, Jörg** [DE/DE]; Anton-Kohlhaas-Weg 2, 52428 Jülich (DE). **EMMERICH, Rüdiger** [DE/DE]; An der Maar 34, 41363 Jüchen (DE).(74) Anwalt: **COHAUSZ & FLORACK**; Bleichstrasse 14, 40211 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR DETECTING SUBSTANCES IN AQUEOUS GASEOUS MEDIA

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR DETEKTION VON SUBSTANZEN IN WASSERHALTIGEN, GASFÖRMIGEN MEDIEN

(57) Abstract: The invention relates to a method and device for quantitatively determining the concentration of hydrogen peroxide (H_2O_2) in the gas or vapor phase with at least one sensor, which is placed in direct contact with the medium to be analyzed. The aim of the invention is to enable the device and the method to be used for detecting hydrogen peroxide in vapor-containing or gaseous media and to be integrated on-line in the process sequence of the disinfection or sterilization whereby making the detection of the hydrogen peroxide concentration possible even at elevated temperatures, particularly between 100 °C and 300 °C. To this end, the invention provides that the sensor is designed in such a manner that molecules of the hydrogen peroxide are excited until they decompose, and that the sensor uses the heat resulting from this exothermic reaction for determining the H_2O_2 concentration. To this end, the sensor (1, 2) is provided in the form of a temperature sensor, which directly converts a change in temperature in the form of a change in resistance, voltage, current or power consumption for measuring the qualitative or quantitative hydrogen peroxide concentration.(57) Zusammenfassung: Dargestellt und beschrieben sind ein Verfahren und eine Vorrichtung zur quantitativen Bestimmung der Konzentration von Wasserstoffperoxid (H_2O_2) in der Gasoder Dampfphase mit wenigstens einem Sensor, der mit dem zu untersuchenden Medium in unmittelbaren Kontakt gebracht wird. Damit die Vorrichtung bzw. das Verfahren zur Detektion von Wasserstoffperoxid in dampfhaltigen bzw. gasförmigen Medien eingesetzt werden können, ferner „on-line“ in den Prozessablauf

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2006/117328 A1



NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

der Desinfektion bzw. Sterilisation eingebunden werden können und damit auch der Nachweis der Wasserstoffperoxidkonzentration auch bei erhöhten Temperaturen, insbesondere zwischen 100 °C und 300 °C ermöglicht wird, ist vorgesehen, dass der Sensor so ausgebildet ist, dass Moleküle des Wasserstoffperoxids zum Zerfall angeregt werden und dass der Sensor die bei dieser exothermen Reaktion entstehende Wärme zur Bestimmung der H₂O₂-Konzentration nutzt. Dazu ist der Sensor (1, 2) als Temperatursensor ausgebildet, welcher eine Temperaturerhöhung unmittelbar in Form einer Änderung des Widerstandes, der Spannung, des Stroms oder der Leistungsaufnahme zur Messung der qualitativen bzw. quantitativen Wasserstoffperoxidkonzentration umsetzt.

**Verfahren und Vorrichtung zur Detektion von Substanzen
in wasserhaltigen, gasförmigen Medien**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur quantitativen Bestimmung der Konzentration von Wasserstoffperoxid (H_2O_2) in der Gas- oder Dampfphase mit wenigstens einem Sensor, der mit dem zu untersuchenden Medium in unmittelbaren Kontakt gebracht wird.

Zur Sterilisation und Desinfektion in der Gasphase bzw. in Flüssigkeiten eignen sich reaktive Substanzen, insbesondere Wasserstoffperoxid, da hiermit eine vollständige Benetzung des Sterilisations- bzw. Desinfektionsgutes gewährleistet ist. Zur optimalen Sterilisation bzw. Desinfektion mit beispielsweise Wasserstoffperoxid aus der Gasphase wird häufig ein Aerosol aus Luft und Wasserstoffperoxid erhitzt, wobei das Wasserstoffperoxid in die Gasphase übergeht oder das flüssige Wasserstoffperoxid verdampft wird, welches dann mit einem Luftstrom vermischt wird. Danach kommt der gasförmige Strom direkt in Kontakt mit dem zu sterilisierenden Medium. Die erfolgreiche Sterilisation bzw. Desinfektion wird einerseits durch die Temperatur des Sterilisations- bzw. Desinfektionsgemisches und andererseits durch die entstehenden OH-Radikale gewährleistet. Das Sterilisations- bzw. Desinfektionsverfahren mit beispielsweise in der Gasphase auftretendem Wasserstoffperoxid wird heutzutage unter anderem für Nahrungsmittelverpackungen, medizinische Geräte, medizinische Verpackungen, pharmazeutische

Produkte und Verpackungen generell verwendet. Ein enormer Vorteil dieser „Gasphasensterilisation bzw. -desinfektion“ liegt in der einfachen Entfernung von Resten des Sterilisationsmittels mit Heißdampf.

Ein prinzipielles Problem bei solchen Sterilisations- bzw. Desinfektionsprozessen besteht darin, dass die Effektivität der Sterilisations- oder Desinfektionsprozedur unter anderem entscheidend von Parametern, wie der Kontaktzeit, der Temperatur, der Vorbehandlung des Gutes und der Anfangskonzentration an Wasserstoffperoxid zusammenhängen. Daher ist es erforderlich, die qualitative und quantitative Erfassung der Wasserstoffperoxidkonzentration unmittelbar vor Kontakt mit dem eigentlichen Sterilisations- bzw. Desinfektionsgut zu ermöglichen, um eine möglichst exakte Einstellung der Wasserstoffperoxidkonzentration nach dem Sterilisations- bzw. Desinfektionsvorgang am Gut zu gewährleisten.

Neben amperometrischen und potentiometrischen Detektions-Verfahren zum Nachweis der H_2O_2 -Konzentration in Flüssigkeiten unter Zuhilfenahme von Enzymen (z.B. Katalase und Meerrettich-Peroxidase), speziellen Membranen (z.B. Nafion, poly-HEMA) oder porösen Materialien (z.B. Festkörperelektrolyte, nanostrukturiertes Silizium), existieren Nachweis-Verfahren wie die Titration, die Teststreifen-Photometrie, Halbleitersensoren und die NIR-Spektroskopie zur Bestimmung der Wasserstoffperoxidkonzentration in der Gasphase.

Bei dem Titrationsverfahren muss beispielsweise eine definierte Menge Gas angesaugt und gekühlt werden, welches dann in eine Glasfritte geleitet wird, in der

eine definierte Menge bidestilliertes Wasser vorgelegt ist. Nach dieser „Gaswäsche“ wird die entstandene Lösung mit 20%-iger Schwefelsäure versetzt. Nach Zugabe einer bestimmten Menge Kaliumjodid- und Ammonium-Molybdän-Lösung wird unter Zugabe von Natriumthiosulfatlösung nach „farblos“ titriert. Nach einer sich daraus ergebenden Gleichung lässt sich dann die Masse an Wasserstoffperoxid in der Lösung berechnen. Mit dieser Masseangabe lässt sich die Konzentration im angesaugten Gas berechnen. Nachteilig an diesem Verfahren ist der relativ hohe apparative Aufwand sowie die „off-line“-Methodik, die keine kontinuierliche Erfassung der Wasserstoffperoxidkonzentration zulässt (Forschungsprojekt: „Haltbarkeitsverlängerung von Milchprodukten durch Optimierung der Keiminaktivierung im Lebensmittel und auf Packstoffen“, Technische Universität München, 2004).

Eine weitere Variante beschreibt eine Vorrichtung zur „on-line“-Ermittlung der Konzentration von Wasserstoffperoxiddampf während der Sterilisation bzw. Desinfektion. Sie basiert auf dem Einsatz von bekannten Metall-Oxid-Halbleiter-Sensoren (z.B. von kommerziell erhältlichen SnO_2 -Gas-Sensoren oder Sensoren auf der Basis von TiO_2 , Fe_2O_3 , ZnO , etc.) [DE 198 55 120 A1; US Patent 5 608 156; I. Taizo, A. Sinichi, K. Kawamura, J. Pharmaceutical Sci. Technol., 52 (1998) 13]. Bei solchen Halbleitersensoren reagiert ein beheizter Halbleiter, der auf 200 bis 400 °C Betriebstemperatur aufgeheizt wird, auf reduzierende bzw. oxidierende Gase mit einer Leitfähigkeitsveränderung. Diese Leitfähigkeitsänderung kann z.B. als Spannungssignal ausgelesen werden. Nachteilig bei diesem Verfahren ist, dass das Sensorsignal stark von der Luftfeuchtigkeit und der

Temperatur des Analyten abhängt und mit einem Satz zuvor aufgenommenen und bestimmter Korrelationsdaten korrigiert werden muss. Ein solcher Sensor ist folglich nur dann einsetzbar, wenn die Umgebungsvariablen Temperatur und Luftfeuchte bekannt bzw. konstant und/oder separat mit Sensoren anderer Bauart und damit verbundenen anderen Messsignalen, gemessen werden. Damit ist die Verwendung einer aufwändigeren Messelektronik verknüpft. Weiterhin ist bei der vorgeschlagenen Anordnung nicht bekannt, wie sich die Strömungsgeschwindigkeit auf das Sensorsignal auswirkt.

Eine weitere Methode repräsentiert die Nah-Infrarot (NIR)-Spektroskopie, bei der ein Lichtstrahl bekannter Wellenlänge und Intensitätsverteilung durch den zu untersuchenden Analyten geleitet wird und dann von einem Detektor in der Art aufgenommen wird, dass die Absorption des Analyten berechnet werden kann. Dieses sehr schnelle Verfahren, welches eine sehr niedrige Nachweisgrenze aufweist, wird z.B. von der Firma GuidedWave in einem „H₂O₂-Vapor-Monitor“ eingesetzt. Bei diesem Gerät wird das zu untersuchende Gas aus dem Prozess entnommen und dann in einer Messeinheit „off-line“ vermessen. Nachteilig an diesem Verfahren ist allerdings die Notwendigkeit von einem hohen und kostenintensiven, apparativen Aufwand sowie der Bedarf an sehr langen Lichtwegen durch den Analyten (nicht selten 10 m), so dass eine Integration in bestehende Prozessanlagen, die eine zusätzliche Sterilisations- bzw. Desinfektionseinheit beinhalten soll, erschwert wird und zudem eine kontinuierliche „on-line“ Analytik schwer realisierbar macht.

Eine weitere Möglichkeit, um H_2O_2 in der Dampfphase zu bestimmen, ist der Einsatz von Testpapier, bekannt als Teststreifen-Photometrie-Verfahren. Dieses Verfahren wird mittels eines Testpapiers durchgeführt, wobei das Testpapier mit einer Chemikalie speziell behandelt wurde, so dass es seine Farbe bei Kontakt mit H_2O_2 -Dampf verändert. Durch die nachfolgende optische Farberkennung kann die Konzentration des H_2O_2 -Dampfes ermittelt werden. Solche Chemoindikatoren oder Teststreifen können jedoch nur für jeweils einen Sterilisationsprozess als „disposable“ Sensoren verwendet werden und stellen daher relativ teure Verbrauchsmaterialien dar. Zudem ist es mit ihnen nicht möglich, den Sterilisationsverlauf und somit die zeitabhängige Messung der verschiedenen Parameter bei der Sterilisation festzustellen. Ein weiterer Nachteil ist die Dauer des Farbänderungsprozesses (ca. 1-12 Min. [S. Corveleyn, G.M.R. Vandenbossche, J.P. Remon, Pharmaceutical Research, 14 (1997), 294; V.M. Ostrovskaya, Y.A. Zolotov, A.V. Davydov, J. Anal. Chem. 54 (1999), 764], d.h. die Ansprechzeit sowie die Tatsache, dass diese Sensoren nicht bei erhöhter Betriebstemperatur ($> 100^\circ\text{C}$) eingesetzt werden können und dass meistens der erforderliche Konzentrationsbereiche nicht erreicht wird..

Es ist deshalb Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die oben beschriebenen Nachteile zur Detektion von Wasserstoffperoxid in der Gas- oder Dampfphase zu verringern oder zu vermeiden. Eine entsprechende Vorrichtung bzw. ein Verfahren zur Detektion von Wasserstoffperoxid sollen

- in dampfhaltigen bzw. gasförmigen Medien eingesetzt werden können,

- „on-line“ in den Prozessablauf der Desinfektion bzw. Sterilisation eingebunden werden können,
- den Nachweis der Wasserstoffperoxidkonzentration auch bei erhöhten Temperaturen, insbesondere zwischen 100 °C und 300 °C ermöglichen.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren bzw. eine Vorrichtung gemäß der Gesamtheit der Merkmale der Ansprüche 1 bzw. 5. Weitere zweckmäßige oder vorteilhafte Ausführungsformen finden sich in den auf einen dieser Ansprüche rückbezogenen Unteransprüchen.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von drei unterschiedlichen Transducervarianten zum Nachweis der Wasserstoffperoxidkonzentration in der Dampfphase näher beschrieben:

Variante 1:

Ein mögliches Transducerprinzip stellt die Verwendung eines katalytisch aktiven Materials wie beispielsweise Platin, Kupfer, Kupfer-Nickelverbindungen, Rhodium, Rhutenium, Hexacyanoferraten etc., insbesondere einer manganhaltigen Verbindung, in Kombination mit einem physikalischen Sensor dar. Dieser als Detektor eingesetzte physikalische Sensor kann beispielsweise ein Thermoelement, Widerstandsthermometer, Thermistor, Pellistor, NTC, PTC, etc. sein, insbesondere jedoch ein edelstahlummanteltes Thermoelement oder Widerstandsthermometer. Das katalytisch aktive Material wird hierfür auf dem physikalischen Transducer abgeschieden oder aufgebracht. Die Abscheidung bzw. Bindung des katalytisch aktiven Materials kann physikalischer oder chemischer Natur sein.

So kann beispielsweise das katalytisch aktive Material aus der Gasphase mit bekannten CVD- und/oder PVD-Verfahren abgeschieden werden. Daneben können generell Verfahren der Dünnschicht- oder Dickschichttechnik verwendet werden. Alternativ kann die Abscheidung des katalytisch aktiven Materials aus einer Flüssigkeit, z.B. als Precipitation, erfolgen oder mittels herkömmlicher fertigungstechnischer Methoden wie Kleben, Löten, Schweißen oder dgl. befestigt werden.

Gelangt nun ein exotherm reagierendes Gas an die Oberfläche des katalytisch aktiven Materials, wird die Dissoziationsenergie herabgesetzt, so dass beispielsweise Wasserstoffperoxid schon bei Raumtemperatur zerfallen würde. Durch diesen Zerfall wird Wärme freigesetzt, die eine Temperaturerhöhung an dem als physikalischen Transducer fungierenden Temperatursensor bewirkt. Diese Temperaturerhöhung kann direkt in Form einer Widerstands-, Spannungs-, Stromänderung oder in einer Änderung der Leistungsaufnahme des Detektors erfasst werden und qualitativ bzw. (über eine Kalibrierung) quantitativ der vorhandenen Wasserstoffperoxidkonzentration zugeordnet werden. Ein großer Vorteil dieser Methode ist die hohe Temperaturbeständigkeit der verwendeten katalytischen Schicht, d.h. der Detektor kann auch bei erhöhten Prozesstemperaturen während der Sterilisation in Echtzeitbetrieb eingesetzt werden. Weiterhin beeinflussen Temperaturschwankungen im Analyten nicht die durch die katalytische Reaktion hervorgerufene exotherme Reaktion und damit die Empfindlichkeit des Sensors.

Variante 2:

Ein weiterer möglicher Ansatz stellt die Verwendung eines kalorimetrischen Gassensors, wie beispielsweise eines Pellistors, NTC, PTC, etc., insbesondere eines Hitzdrahtsensors, der trotz oder aufgrund seiner unzureichenden Selektivität für die Detektion exotherm reagierender Gase geeignet ist, dar. Ein solcher kalorimetrischer Sensor besteht aus einem beheizten Element, meist durch einen Stromfluss in einem Leiter realisiert, dessen Leitfähigkeit sich temperaturabhängig ändert. Sind unter Normalbedingungen in der Gasphase exotherm reagierende Gase stabil, findet an dem erhitzten Element ein Energieübertrag auf das einzelne Gasmolekül statt, welcher ausreicht, um das Molekül zum Zerfall anzuregen. Die bei dem exothermen Zerfall freiwerdende Wärme führt dann zu einer Temperaturerhöhung des beheizten Elements, was wiederum zu einer Leitfähigkeitsänderung dieses Elements führt. Diese Leitfähigkeitsänderung dient direkt als Messsignal und kann entsprechend der oben ausgeführten Varianten als Strom-, Spannungs-, Widerstands-, Leitfähigkeitsänderung oder als Änderung der Frequenz, der optischen Eigenschaften, der Signalform oder als Änderung der Leistungsaufnahme des Sensors detektiert werden. Da hier auf den zusätzlichen Einsatz eines Katalysators verzichtet wird, kann keine selektive Erfassung der Wasserstoffperoxidkonzentration erfolgen. Auf der anderen Seite ist es unter der Kenntnisnahme der exakten Prozessparameter während des Desinfektions- bzw. Sterilisationsprozesses möglich, eine indirekte qualitative und quantitative Kalibration der vorhandenen Wasserstoffperoxidkonzentration aufgrund eines fest vorgegebenen, definierten Parametersatzes durchzuführen.

Variante 3:

Ein weiterer möglicher Ansatz beinhaltet die Verwendung von thermoelementartigen Anordnungen, deren Temperaturmessstelle mit dem zu untersuchenden Medium (H_2O_2) in unmittelbarem Kontakt ist. Handelt es sich bei einem der Metalle oder bei beiden Metallen der temperatursensitiven Metallpaarung der thermoelementartigen Anordnung um ein oder mehrere katalytisch aktive Materialien, wie beispielsweise Fe/CuNi, NiCr/Ni, PtRh/Pt, NiCr/CuNi, IrRh/Ir, Wo/Ta, NiCrSi/NiSiMg, etc. insbesondere jedoch um Cu/CuNi, zerfällt aufgrund der katalytischen Wirkung das exotherm reagierende Gas und die dabei freiwerdende Wärmeenergie wird direkt als eine Temperaturerhöhung an dem Thermoelement detektiert. Diese Temperaturerhöhung kann direkt in Form einer Widerstands-, Leitfähigkeits-, Impedanz-, Spannungs-, Stromänderung oder in einer Änderung der Frequenz, der optischen Eigenschaften, der Signalform oder als Änderung der Leistungsaufnahme des Detektors erfasst werden und qualitativ bzw. (über eine Kalibrierung) quantitativ der vorhandenen Wasserstoffperoxidkonzentration zugeordnet werden. Ein großer Vorteil dieser Methode ist die hohe Temperaturbeständigkeit der verwendeten katalytischen Anordnung, d.h., der Detektor kann auch bei erhöhten Prozesstemperaturen während der Sterilisation im Echtzeitbetrieb eingesetzt werden. Weiterhin beeinflussen Temperaturschwankungen im Analyten nicht die durch die katalytische Reaktion hervorgerufene exotherme Reaktion und damit die Empfindlichkeit des Sensors.

Die oben genannten Lösungsansätze (Varianten) können einzeln, miteinander verknüpft in Form eines Arrays und/oder zusammen mit einem oder mehreren Temperatursensoren gleicher und/oder anderer Bauweise verwendet werden, um mögliche störende Einflüsse durch die Temperatur oder Feuchtigkeit des Analyten zu kompensieren.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von bevorzugten Ausführungsbeispielen näher beschrieben. In der Zeichnung zeigen:

Fig. 1 ein erstes Ausführungsbeispiel einer erfindungsgemäßen Vorrichtung in schematischer Darstellung,

Fig. 2 ein zweites Ausführungsbeispiel einer erfindungsgemäßen Vorrichtung in schematischer Darstellung und

Fig. 3 ein weiteres Ausführungsbeispiel einer erfindungsgemäßen Vorrichtung in schematischer Darstellung.

Beabstandet angeordnete Sensoren 1 und 2 der zuvor näher erläuterten und insofern besonders bevorzugten Varianten können nach Fig. 1 in einem an den Seiten ein- und/oder beidseitig geschlossenen, teilweise oder vollständig geöffneten Gefäß 3 angebracht sein. Hierbei stellt entweder 1 und/oder 2 einen beliebigen Sensor der vorgestellten Varianten dar. Darüber hinaus kann Sensor 1 oder 2 auch einen weiteren Temperatursensor darstellen. Die Sensoren sind in einem definierten Abstand, im Falle von Sensor 1 in einem definierten L_1 oder im Falle von

Sensor 2 in einem definierten Abstand von L_2 von der Wand des Gefäßes 3 angebracht, bzw. ragen im dargestellten Falle von Sensor 1 mit der definierten Länge L_1 und von Sensor 2 mit der definierten Länge L_2 in das Gefäß 3 hinein. Die Sensoren 1, 2 sind dabei in einem definierten Abstand voneinander entfernt angeordnet.

Gemäß Fig. 2 können die Sensoren 1' und 2' auch an einem an den Seiten ein- und/oder beidseitig geschlossenen, teilweise oder vollständig geöffneten Gefäß 3' angebracht sein. Die Sensoren 1', 2' befinden sich in Zellen 4 und/oder 5, die in einem definierten Abstand zueinander angeordnet sind, und die über eine (nicht dargestellte) Öffnung eines definierten Querschnittes, der einen Gasaustausch gewährleistet, mit dem Gefäß 3' verbunden sind.

Auch hier können Sensor 1' und/oder Sensor 2' einen Sensor weiter oben im Detail beschriebenen Varianten oder aber auch einen weiteren Temperatursensor darstellen, wie für Fig. 1 bereits beschrieben oder wie im folgenden zu Fig. 3 ausgeführt. Die Sensoren 1' und/oder 2' können deutlich in die Zellen 4 oder 5 hineinragen. Des weiteren kann eine Verbindung 6 mit einem definierten Querschnitt zwischen den Zellen 4 und 5 angebracht sein. Weiterhin können die Zellen zusätzlich mit (nicht dargestellten) Heizelementen oder Kanälen zur Beheizung ausgestattet sein.

Fig. 3 entspricht im wesentlichen der Ausführungsform von Fig. 2 mit der Änderung, dass im Falle eines strömenden Mediums das Gefäß 3'' über Einbauten 7 eine Veränderung des Durchmessers beinhaltet. Diese Veränderung des Durchmessers ist so aufgebaut, dass sich der Querschnitt

H des Gefäßes in definierter Weise auf den Querschnitt H_1 im Bereich der Zelle 4' und/oder auf den Querschnitt H_2 im Bereich der Zelle der Zelle 5' verkleinert. In oder an den Querschnittsänderungen ist eine Öffnung 8 mit einem definierten Querschnitt A_1 im Bereich der Zelle 4' bzw. mit einem definierten Querschnitt A_2 im Bereich der Zelle 5' in der Art und Weise angebracht, dass ein Gasaustausch zwischen dem Gefäß 3'' und jeder Zelle 4', 5' stattfinden kann. Auch hier können die Zellen 4' und 5' wieder mit einem Verbindungskanal 6 miteinander in Verbindung stehen.

Ein weiteres, nicht dargestelltes Ausführungsbeispiel berücksichtigt, dass neben den Ausführungsformen gemäß Fig. 1, 2 oder 3 ein zusätzliches Referenzsystem mit dem gleichen Aufbau gemäß Fig. 1 und/oder 2 und/oder 3 aufgebaut wird, welches mit einem Referenzmedium beaufschlagt wird. Dies erfolgt in der Art und Weise, dass neben der Vorrichtung mit dem zu untersuchenden Medium eine weitere Vorrichtung der Ausführungsformen gemäß Fig. 1 und/oder 2 und/oder 3 aufgebaut ist, in oder durch welche ein Medium (z.B. Gasstrom) anderer Zusammensetzung geleitet wird, so dass aus den Messergebnissen beider Systeme ein Differenzsignal erfasst werden kann. Dabei kann die Referenzanordnung als separates System aufgebaut sein und/oder in die dargestellten Ausführungsformen integriert sein in der Art und Weise, dass ein beliebiger Sensor der geschilderten Varianten oder ein Temperatursensor mit einem Referenzgas beaufschlagt wird.

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Konzentration von Wasserstoffperoxid (H_2O_2) in der Gas- oder Dampfphase mit wenigstens einem Sensor, der mit dem zu untersuchenden Medium in unmittelbaren Kontakt gebracht wird,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, d a s s der Sensor so ausgebildet ist, dass Moleküle des Wasserstoffperoxids zum Zerfall angeregt werden und dass der Sensor die bei dieser exothermen Reaktion entstehende Wärme zur Bestimmung der H_2O_2 -Konzentration nutzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, d a s s ein katalytisch aktives Material in die Nähe des wenigstens einen Sensors gebracht wird, welches die Dissoziationsenergie des exotherm reagierenden Gases beim Kontakt mit der Oberfläche herabsetzt, so dass ein Zerfall des Wasserstoffperoxids auch bei niedrigen Temperaturen erfolgen kann.
3. Verfahren nach Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, d a s s zur Bestimmung der H_2O_2 -Konzentration ein aktiver Sensor eingesetzt wird, dessen zugeführte Energie den Zerfall der Moleküle des Wasserstoffperoxids anregt.

4. Vorrichtung zur quantitativen Bestimmung der Konzentration von Wasserstoffperoxid (H_2O_2) in der Gas- oder Dampfphase mit wenigstens einem Sensor, der mit dem zu untersuchenden Medium in unmittelbarem Kontakt steht,
dadurch gekennzeichnet, dass der Sensor (1, 2, 1', 2', 1'', 2'') ein Temperatursensor ist, welcher eine Temperaturveränderung unmittelbar in eine auswertbare Größe zur Messung der quantitativen bzw. qualitativen Wasserstoffperoxidkonzentration umsetzt.
5. Vorrichtung nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet, dass der Sensor (1, 2, 1', 2', 1'', 2'') ein Temperatursensor ist, welcher eine Temperaturveränderung unmittelbar in Form einer Änderung des Widerstandes, der Impedanz, der Spannung, des Stroms, der Leistungsaufnahme, der Frequenz, der Signalform oder der optischen Eigenschaften zur Messung der quantitativen bzw. qualitativen Wasserstoffperoxidkonzentration umsetzt.
6. Vorrichtung nach Anspruch 4 oder 5,
dadurch gekennzeichnet, dass der Sensor (1, 2, 1', 2', 1'', 2'') in räumlicher Nähe zu einer katalytisch aktiven Substanz angeordnet ist.
7. Vorrichtung nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet, dass der Sensor (1, 2, 1', 2', 1'', 2'') ein Thermoelement ist.

8. Vorrichtung nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet, dass
der Sensor (1, 2, 1', 2', 1'', 2'') ein
Widerstandsthermometer ist.
9. Vorrichtung nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet, dass
der Sensor (1, 2, 1', 2', 1'', 2'') ein Thermistor
ist.
10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6 bis 9,
dadurch gekennzeichnet, dass
die katalytisch aktive Substanz aus Platin, Kupfer,
Kupfer-Nickel-Verbindungen, Rhodium, Rhutenium,
Hexacyanoferraten oder einer manganhaltigen
Verbindung besteht.
11. Vorrichtung nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet, dass
der Sensor (1, 2, 1', 2', 1'', 2'') ein
kalorimetrischer Gassensor ist, dessen Leitfähigkeit
sich temperaturabhängig ändert.
12. Vorrichtung nach Anspruch 11,
dadurch gekennzeichnet, dass
der Sensor (1, 2, 1', 2', 1'', 2'') ein Pellistor
ist.
13. Vorrichtung nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet, dass
der Sensor (1, 2, 1', 2', 1'', 2'') ein Thermoelement
ist, wobei eines der Metalle oder beide Metalle der

temperatursensitiven Metallpaarung aus einem oder mehreren katalytisch aktiven Materialien bestehen.

14. Vorrichtung nach Anspruch 13,
dadurch gekennzeichnet, dass
die katalytisch aktiven Materialien CuNi, Fe, Ni,
NiCr, Pt, PtRh, NiCr, IrRh, Ir, Wo, Ta, NiSiMg oder
NiCrSi sind.
15. Vorrichtung nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Sensoren (1, 2, 1', 2', 1'', 2'') einzeln oder
unmittelbar verknüpft in Form eines Arrays verwendet
werden.
16. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 5 bis 15,
dadurch gekennzeichnet, dass
zwei Sensoren (1, 2, 1', 2', 1'', 2'') vorhanden
sind, welche in einem definierten Abstand voneinander
im zu untersuchenden Medium angeordnet sind.
17. Vorrichtung nach Anspruch 16,
dadurch gekennzeichnet, dass
die beiden beabstandet angeordneten Sensoren (1, 2,
1', 2', 1'', 2'') in einer wenigstens teilweise
geschlossenen Messstrecke (3, 3', 3'') angeordnet
sind.
18. Vorrichtung nach Anspruch 16 oder 17,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Anordnung der Sensoren (1, 2, 1', 2', 1'', 2'')
so gewählt ist, dass ein zuverlässiger Kontakt mit
dem zu untersuchenden Medium erfolgt.

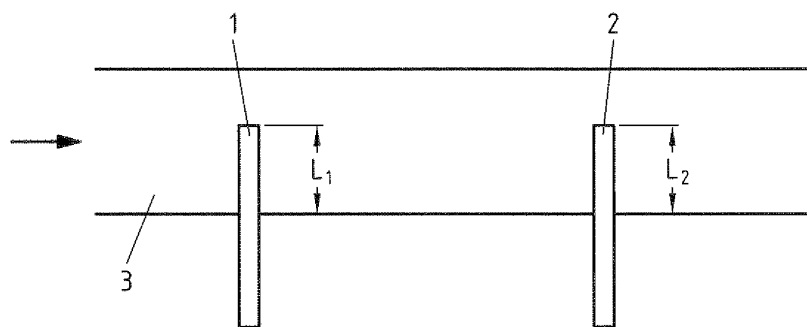


Fig.1

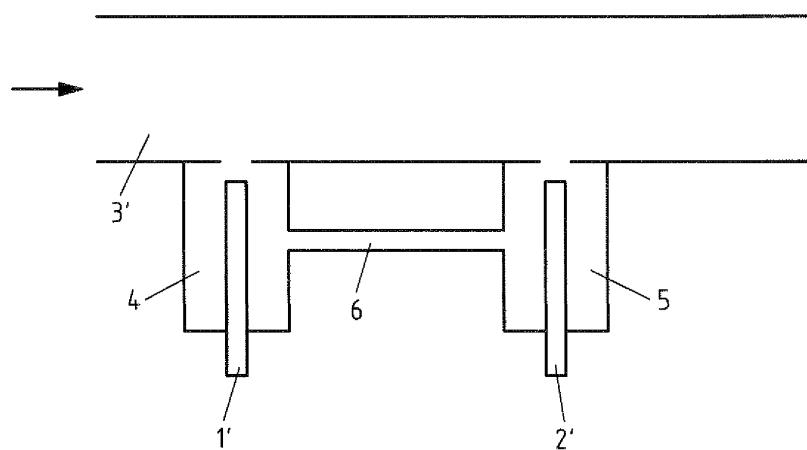


Fig.2

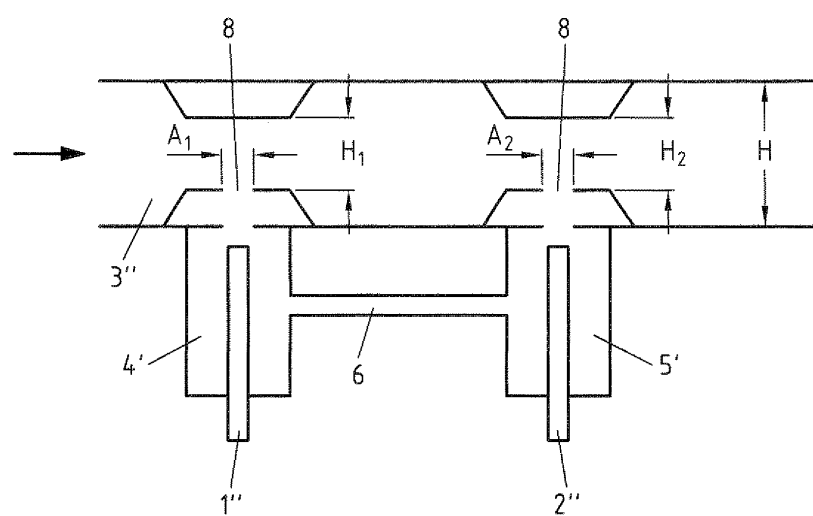


Fig.3

C. Eigene Publikationen

C.1. *Physica status solidi A* (2009)

Näther, N.; Henkel, H.; Schneider, A.; Schöning, M.J., Investigation of different catalytically active and passive materials for realising a hydrogen peroxide gas sensor, *Physica status solidi A*, 206(3) (2009) 449-454.

Investigation of different catalytically active and passive materials for realising a hydrogen peroxide gas sensor

Niko Näther¹, Hartmut Henkel², Andreas Schneider², and Michael J. Schöning^{*,1,3}

¹ Aachen University of Applied Sciences, Institute of Nano- and Biotechnologies, Ginsterweg 1, 52428 Jülich, Germany

² von Hoerner & Sulger GmbH, Schlossplatz 8, 68723 Schwetzingen, Germany

³ Research Centre Jülich GmbH, Institute of Bio- and Nanosystems (IBN-2), 52425 Jülich, Germany

Received 4 September 2008, revised 29 October 2008, accepted 20 November 2008

Published online 29 January 2009

PACS 07.07.Df, 07.20.Fw, 81.05.Bx, 82.30.Lp, 89.20.Bb

* Corresponding author: e-mail m.j.schoening@fz-juelich.de, Phone: +49 241 6009 53215, Fax: +49 241 6009 53235

In this work, different materials have been investigated for the realisation of a calorimetric sensor for the detection of hydrogen peroxide. Therefore, a test equipment for the realisation of different H_2O_2 concentrations as well as H_2O concentrations at different temperatures has been built. As catalytically active materials copper, and diverse manganese oxides have been characterised.

As passive materials nickel as well as PFA (Perfluoralkoxy-lalkan) have been applied for constructing a reference sensor. The materials with the best performance have been chosen for the realisation of an H_2O_2 sensor in a TO (transistor outline) housing. The sensor has been characterised towards the H_2O_2 sensitivity and the disturbing factors H_2O concentration and temperature.

© 2009 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

1 Introduction The sterilisation of packages for food, beverages as well as pharmaceutical products can be performed with hydrogen peroxide vapour (HPV). One distinct advantage of hydrogen peroxide over other chemicals, like formaldehyde, glutaraldehyde and ethylene oxide, is the environmental compatibility of the residues (oxygen and water). In some applications, hydrogen peroxide is used at high temperatures ($>200^\circ\text{C}$) and high concentrations (1–10 vol%). Therefore, the liquid hydrogen peroxide solution is fed in a carrier stream and heated up before sterilising the package.

For the control of industrial sterilisation plants the measurement of the H_2O_2 content in the sterilisation gas is essential. Therefore, there is an increasing need for H_2O_2 vapour sensors. In the last years, different concepts for the realisation of H_2O_2 sensors have been introduced [1–7]. In many of these concepts organic materials have been used, which will be destroyed at the high temperatures and H_2O_2 concentrations. As another approach unspecific calorimetric gas sensors have been investigated. Since they are heated up to high temperatures ($>800^\circ\text{C}$) [8–13], the hy-

drogen peroxide will, however, also decompose at the reference sensors.

In this work, a low-cost sensor has been introduced for the sensitive detection of hydrogen peroxide vapour. Therefore, a test equipment has been developed for the realisation of different H_2O_2 vapour compositions to investigate different materials. In this set-up, an arrangement of temperature sensors has been placed for the investigation of different materials. Catalytically active materials corresponding to the sensitive sensor part as well as catalytically passive materials for the reference sensor have been examined [14, 15]. Adequate materials have been combined with miniaturised temperature sensors and assembled in an appropriate housing for the realisation of the H_2O_2 sensor.

2 Experimental

2.1 Test equipment For the investigation of the different materials an equipment has been built, where different “sterilisation conditions” can be realised. A sketch is shown in Fig. 1. H_2O_2 solution as well as water is fed in a carrier stream to form an aerosol, this aerosol is then va-

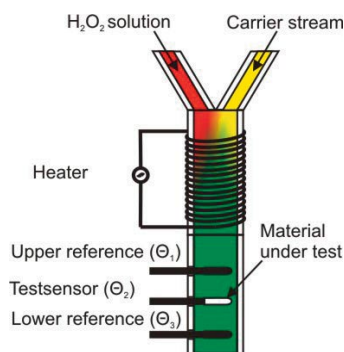


Figure 1 (online colour at: www.pss-a.com) Set-up for the investigation of different materials.

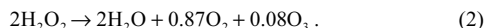
porised and heated up to around 300 °C. With the equipment, different flow rates, temperatures, H₂O₂ concentrations, H₂O concentrations and different ratios of H₂O₂, H₂O and air can be adjusted to test the different materials.

The used H₂O₂ is of technical grade (35%) and stabilised by phosphoric acid, the added water is deionised (DI).

For the testing of materials regarding their reaction to H₂O₂, the H₂O₂ concentration at the outlet of the test equipment must be known. Therefore, the retention time of the gas inside the test equipment, the temperature and the decomposition mechanism of H₂O₂ must be known. The retention time of the gas has been calculated to be 0.3 s, the maximum temperature was found to be 310 °C. The homogeneous H₂O₂ decomposition in the test equipment has been simulated numerically by using thermodynamic data of 25 single reactions. The simulation shows that the decomposition rate increases dramatically at temperatures above 422 °C. At high H₂O₂ (of about 10 vol%) concentrations the mechanism is as follows:



At lower concentrations (2.1 vol%) the net reaction is:



This implies that at low concentrations a small amount of ozone is formed while at high concentrations the reaction becomes more and more as the classical liquid reaction.

It was simulated, that for temperatures of about 310 °C no homogeneous decomposition of H₂O₂ occurs and therefore, the H₂O₂ concentration can be directly calculated from the added H₂O₂ to the air stream.

Finally, it can be defined that no homogeneous H₂O₂ decomposition occurs in the test equipment and the gas concentration can be calculated with the added amounts of water and hydrogen peroxide to the carrier stream. The time from changing the concentration at the graphical user interface (GUI) requires <1.3 s.

2.2 Test-sensor arrangement For the investigation of the catalytically active and passive materials a “3-sensor arrangement” has been developed. Three identically shaped, steel-covered resistive temperature sensors have been placed in the outlet of the test equipment as shown in Fig. 1. The upper (Θ₁) and the lower (Θ₃) reference sensors are totally covered with PFA to prevent an unspecific decomposition of hydrogen peroxide. Between these reference sensors the test sensor (Θ₂) is placed. This sensor is partially covered with PFA, only the tip of the sensor with the catalytically active material has contact to the H₂O₂ vapour. A photograph of the test sensor is shown in Fig. 2, where 1 cm of the tip is uncovered.

The reason for the chosen set-up is to calculate the temperature of the test sensor with the temperature values of both reference sensors. If no chemical reaction occurs on the test sensor's surface, the temperature can be calculated as follows:

$$\Theta_{2,\text{calculated}} = (\Theta_1 - \Theta_3) \cdot x \quad (3)$$

Here, x is a factor which represents the geometric position of the sensor in the arrangement. An accuracy in the ppm-range has been achieved with this set-up and calculation method in the test-sensor arrangement. When any exothermic chemical reaction takes place on the test sensor, this temperature is added to the gas temperature (Θ_{2,reaction}) and the temperature increase (Θ_{reaction}) caused by this can be expressed as follows:

$$\Theta_{\text{reaction}} = \Theta_{2,\text{reaction}} - \Theta_{2,\text{calculated}} \quad (4)$$

The accuracy of the arrangement has been investigated by covering the test-sensor tip additionally with PFA and measuring the reaction temperature which should be ideally zero degree celsius. In Fig. 3, the reaction temperature of the test sensor is shown at different H₂O₂ concentrations. The temperature is distributed ±0.5 °C around the average value instead of the beginning and the end of the graph where the system was heated up and cooled down, respectively. The average H₂O₂-cross sensitivity is 0.07 °C/vol% and thus, negligible.



Figure 2 (online colour at: www.pss-a.com) Photograph of the test-sensor tip.

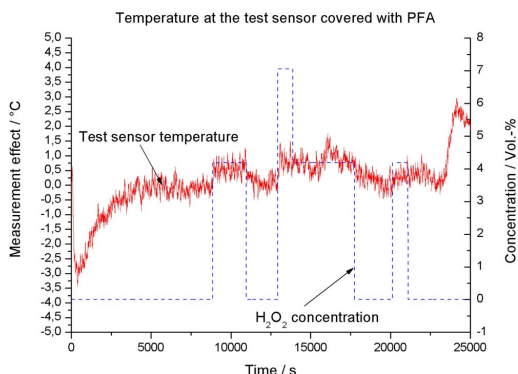


Figure 3 (online colour at: www.pss-a.com) Accuracy of the test-sensor arrangement.

2.3 Materials Different materials have been applied at the test sensor tip for the investigation of their catalytic activity. As materials for the passivation of the reference sensors PFA, nickel and stainless steel have been examined. For PFA passivation, primer 420–703 and topcoat 857–110 was purchased from Tetrachim (DuPont). The primer was dip-coated and dried in an oven at 160 °C for 10 min. Afterwards, the topcoat was dip-coated and then baked at a temperature of 330–370 °C for 20 min. Nickel has been electro-plated in $\text{NiSO}_4/\text{NiCl}_2$ solution with a three electrode set-up at a potential of –1300 mV vs. an Ag/AgCl-reference electrode. The stainless steel has been treated with H_2SO_4 for 10 min before exposure to the H_2O_2 gas.

As catalytically active materials copper, copper-nickel, electro-plated manganese oxide with and without additional heat treatment, chemically applied manganese oxide and chemically produced manganese oxide powder linked in PFA have been investigated. Copper has been plated in CuSO_4 solution at a potential of –100 mV, copper-nickel in $\text{CuSO}_4/\text{NiSO}_4$ solution at a potential of –1300 mV and manganese oxide in MnSO_4 solution at a potential of –1300 mV all vs. an Ag/AgCl-reference electrode. The manganese was optionally heat-treated at a temperature of 450 °C for 1 h for the formation of Mn_2O_3 . A further method was the application of HMnO_4 at the stainless steel tip, which has then been baked at a temperature of 450 °C for some hours. For the enhancement of the surface chemically formed manganese oxide has been powdered and afterwards, linked in a PFA matrix which was then baked at a temperature of 350 °C.

The calorimetric sensor has been developed by using the catalytically active material with the highest activity as well as passive material with the lowest activity, both having a good long-term stability. As concept with the highest potential a TO-housing has been chosen with miniaturised resistive temperature sensors as shown in Fig. 4b. These sensors have been molded at the connection tips and the

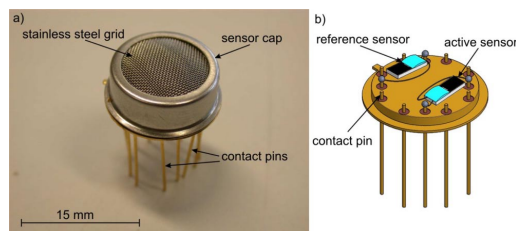


Figure 4 (online colour at: www.pss-a.com) Photograph of the sensor housing (a) and sketch of the sensor set-up (b).

whole set-up has been covered with a stainless steel grid (Fig. 4a)).

3 Results and discussion

3.1 Material characterisation In the test-sensor arrangement, the various materials have been investigated at different H_2O_2 concentrations. Here, the stability as well as the catalytic activity, yielding a high temperature increase (sensitivity), are of interest. In Fig. 5, the temperature responses of the materials applied at the test-sensor tip are shown at different H_2O_2 concentrations.

Stainless steel and electro-plated manganese oxide with and without additional heat treatment have the lowest temperature response. Chemically applied manganese oxide as well as electro-plated copper are showing a good temperature response, powdered manganese oxide linked in PFA has the highest temperature signal compared with the other materials. Due to the surface increase of the powdered manganese oxide the number of active sites for the catalytic reaction is increased, too.

The theoretical temperature increase (dT) during the exothermic reaction of H_2O_2 can be calculated as follows:

$$dT = dH/C_p \quad (5)$$

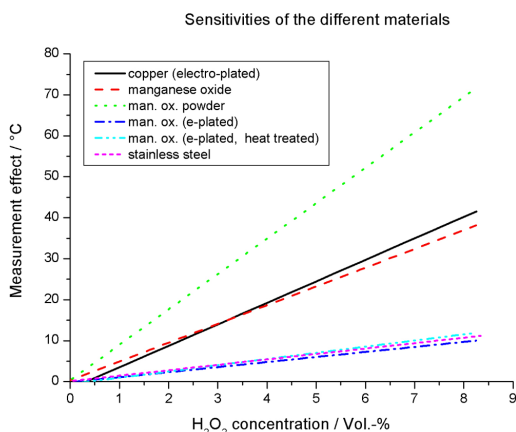


Figure 5 (online colour at: www.pss-a.com) Temperature responses of the different materials in the test-sensor arrangement.

Table 1 Sensitivities as well as relative sensitivities compared with the theoretical value (relative sensitivity) calculated by Eq. (5) of the different investigated materials.

material	sensitivity/ °C/vol%	relative sensitivity/%
copper (electro-plated)	5.4	38
manganese oxide	4.6	29
manganese oxide powder	8.6	54
manganese oxide (electro-plated)	1.1	7
manganese oxide (electro-plated, heat treated)	1.7	11
stainless steel	1.3	8
nickel (electro-plated)	0	0

Therein, dH is the change of enthalpy and C_p is the heat capacity of the gas as summation of the heat capacities of the present gases. In Table 1, the results of the different materials are summarised.

Nickel has no sensitivity regarding H_2O_2 , besides PFA it can act as passivating material. Stainless steel and electro-plated manganese oxide have sensitivities between 1.1 °C/vol% and 1.7 °C/vol%, which is in the lower percent region (7–11%) compared with the theoretical sensitivity. Electro-plated copper has a good sensitivity of 5.4 °C/vol% (38%) as well as chemically applied manganese oxide (4.6 °C/vol%, 29%). The best results have been achieved with powdered manganese oxide. It shows a sensitivity of 8.6 °C/vol% (54%) and is nearly double of the not-milled manganese oxide.

The long-term stability of the materials is a major parameter regarding the realisation of a H_2O_2 sensor. In Table 2, the long-term stabilities of the different materials in steam at elevated temperatures as well as the stability in H_2O_2 atmosphere are listed.

The stability has been investigated optically as well as with regard to their temperature response.

Electro-plated copper exhibits a stability of 8 h in H_2O_2 atmosphere, then the signal is decreasing dramatically until no more sensitivity can be detected. The long-term stability of manganese oxide (electro-plated) is longer than 8 h, whereby the heat treatment has negative effects in case of stability (<05:30 hh:mm) as well as sensitivity. After a short measurement period the signal and sensitivity decrease to about 50% in comparison to the not heat-treated

Table 2 Long-term stability of different materials of interest.

material	stability in steam/hh:mm	stability in H_2O_2 /hh:mm
copper (electro-plated)	24:11	08:07
manganese oxide	23:10	14
manganese oxide powder	>23	>11:15
manganese oxide (electro-plated)	>10	>07:50
manganese oxide (electro-plated, heat treated)	<13	<05:30

material, where no degradation could be detected. The best stabilities could be achieved with the chemically applied manganese oxide. The stability is longer than 11 h in H_2O_2 atmosphere. During the evaporation of the liquid H_2O_2 , stabiliser particles are formed. These particles can stick on the materials surface and decrease the effective surface. The not-milled manganese oxide was partially covered with that powder, so that after 14 h the sensitivity decreased. The rough surface of the milled manganese oxide seems to have a “self-cleaning effect”. Due to the high turbulences between the oxide particles, the stabiliser powder is rinsed out of the oxide surface and therefore no particles could be found by optical characterisation. Consequently, this catalyst shows a higher long-term stability than the not-milled one.

As a result the milled (powdered), chemically fabricated manganese oxide fixed in PFA has the best performance in terms of sensitivity and long-term stability. As passivating material PFA, which has been used for the whole material investigations, can be used.

3.2 Sensor development For the realisation of the H_2O_2 sensor the entire TO housing has been passivated with PFA and additionally on one of the two temperature sensors manganese oxide has been deposited into the PFA matrix. The sensor has been placed 3 cm below the outlet nozzle of the test-sensor arrangement. The sensor signal has been investigated at different H_2O_2 concentrations, at varying H_2O concentrations and different temperatures. In Fig. 6, the signals of the two temperature sensors inside the TO-housing are shown (left y-axis).

The dosage of water and H_2O_2 is additionally shown and related to the right y-axis, with which the H_2O_2 concentration and the H_2O content can be calculated. In this figure it can be seen that with increasing H_2O_2 dosage the signal of both sensors is increased, whereby the rate of the activated sensor is higher than the passivated one. The temperature of the passivated sensor is affected by the higher heat capacity of the gas and the temperature of the

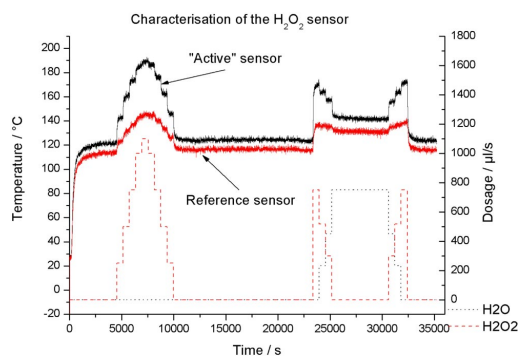


Figure 6 (online colour at: www.pss-a.com) Measured temperatures of the two temperature sensors inside the H_2O_2 sensor.

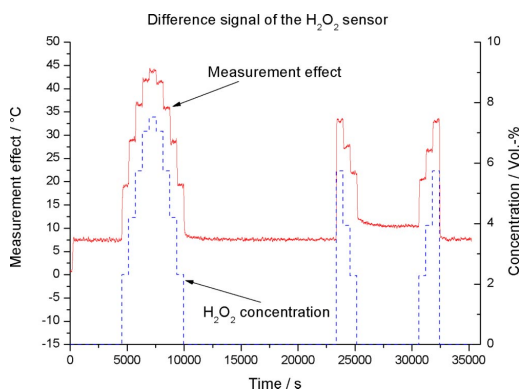


Figure 7 (online colour at: www.pss-a.com) Difference signal of the passivated and the activated sensor in the TO housing.

activated sensor additionally by the reaction heat of the H_2O_2 decomposition. In the second part of the figure (>23000 s), H_2O_2 as well as water is added simultaneously to the heater, but the amount of added liquid is held constant. From around 25000 s until 30000 s only water is added.

The calculated difference of the signals of Fig. 6 is shown in Fig. 7 with the calculated H_2O_2 concentrations.

The difference signal (sensor signal) is proportional to the hydrogen peroxide concentration. In the graph, there exists nearly no hysteresis between the upwards and downwards directed concentration change. For example, at a concentration of 4.2 vol% H_2O_2 the measurement effect is 28.9 °C ($t = 5550$ s) for upwards concentration change and 28.6 °C ($t = 9230$ s) for downwards directed concentration change. The signal is nearly free from drift at a given H_2O_2 concentration. In the second part, the behaviour is nearly the same than in the first one. Here, the simultaneous dosage of H_2O_2 and H_2O corresponds to different liquid H_2O_2 concentrations. Beginning with $t = 23300$ s, 35, 25, 15, 0, 15, 25 and 35% H_2O_2 solution added to the carrier stream are simulated.

The calibration plot of the developed sensor is shown in Fig. 8. The signal values corresponding to 35% H_2O_2 added to the carrier stream are signed as squares and the values where other liquid concentrations have been realised (simultaneously adding of H_2O_2 and H_2O) are plotted as triangles. The sensitivity of the sensor is 4.6 °C/vol% and the offset is 8.9 °C. The measured signals are distributed within a standard deviation of 1.3 °C around the calibration plot resulting in a limitation in measuring the H_2O_2 concentration with an accuracy of about 0.3 vol%. This is mainly affected by the different amounts of water in the gas (triangles).

The influence of added water is 4×10^{-3} °C/ $\mu\text{l/s}$ yielding a maximum increase of the signal of about 4.4 °C (1100 $\mu\text{l/s}$ H_2O). Therefore, a distinct determination of

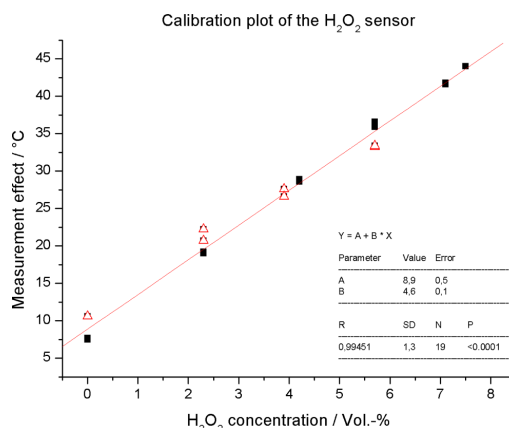


Figure 8 (online colour at: www.pss-a.com) Calibration plot of the H_2O_2 sensor in the TO housing.

H_2O_2 can be performed at H_2O_2 concentrations higher than 1 vol%.

In addition, the influence of the adjusted gas temperature has been investigated. Therefore, a H_2O_2 concentration of 4.2 vol% has been realised and the gas temperature has been varied between 180 °C and 330 °C.

The corresponding temperature at the H_2O_2 sensor is varying between 80 °C and 180 °C. The resulting sensor signal and the respective gas temperature are shown in Fig. 9.

The sensor signal is drifting randomly towards lower temperatures; this might be influenced by the changing thermal equilibrium under the test equipment. The temperature influence was found to be -8×10^{-3} °C/°C. Under normal conditions, temperature changes will not be higher than 5 °C, thus this influence can be neglected.

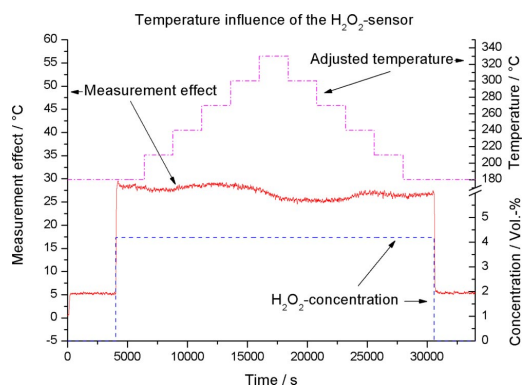


Figure 9 (online colour at: www.pss-a.com) Influence of the varying gas temperature onto the sensor signal.

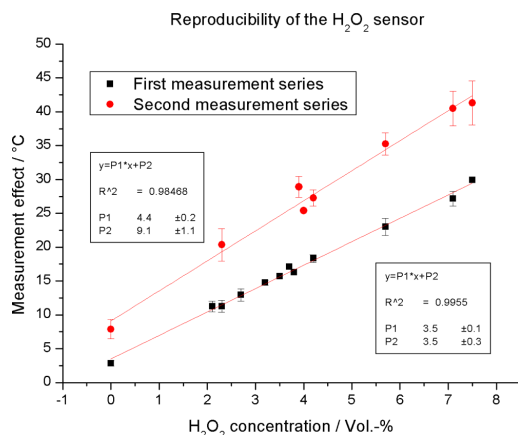


Figure 10 (online colour at: www.pss-a.com) Reproducibility of the developed H_2O_2 sensor.

In Fig. 10, the results of nine independent measurements, divided in two series are presented in order to check the reproducibility of the developed sensor set-up. Between these two series the position of the sensor has been changed. This affects the sensitivity and the offset of the sensor signal.

In the first measurement series, a sensitivity of $3.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{vol}\%$ with a standard deviation of $0.1\text{ }^\circ\text{C}/\text{vol}\%$ is attained, whereby in the second measurement series the sensitivity is $4.4\text{ }^\circ\text{C}/\text{vol}\%$ with a standard deviation of $0.2\text{ }^\circ\text{C}/\text{vol}\%$. The standard deviation of the measurement spots is $1.2\text{ }^\circ\text{C}$ for the first and $3.2\text{ }^\circ\text{C}$ for the second series.

The resulting accuracy in the determination of the H_2O_2 concentration, taking into account the standard deviation of the sensitivity and the standard deviation of the measurement points, represents $0.6\text{ vol}\%$ and $1.8\text{ vol}\%$, respectively. The increased standard deviation of the second measurement series follows from vibrations and little position changes during and between the measurements.

4 Conclusions A test equipment and a test-sensor arrangement for the investigation of different materials towards their catalytic activity to H_2O_2 has been developed and characterised. With the equipment H_2O_2 concentrations up to $8\text{ vol}\%$ at temperatures of around $330\text{ }^\circ\text{C}$ can be realised. Additionally, the water content in the gas (or the H_2O_2 liquid concentration) can be varied. The accuracy of

the arrangement is $\pm 0.5\text{ }^\circ\text{C}$ and the cross-sensitivity to H_2O less than $0.1\text{ }^\circ\text{C}/\text{vol}\%$.

In this set-up, different materials have been investigated and the material with the highest catalytic activity has been chosen for the realisation of a catalytically H_2O_2 sensor. As materials for the realisation of a reference temperature sensor, nickel and PFA have been defined.

With two temperature sensors, one covered with milled, chemically fabricated manganese oxide bounded in PFA and one, as reference sensor covered with PFA, an H_2O_2 sensor has been developed in a TO housing. The sensor exhibits a good H_2O_2 sensitivity and low-cross sensitivity towards humidity and temperature. The accuracy in a single measurement is $0.3\text{ vol}\%$ and in a measurement series $0.6\text{ vol}\%$.

Acknowledgements The authors thank the Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit for financial support.

References

- [1] R. Toniolo, P. Geatti, G. Bontempelli, and G. Schiavon, *J. Electroanal. Chem.* **514**, 123 (2001).
- [2] H. Huang, P. K. Dasgupta, and Z. Genfa, *Anal. Chem.* **68**, 2062 (1996).
- [3] H. Huang and P. K. Dasgupta, *Talanta* **44**, 605 (1997).
- [4] DE 19924856 A1.
- [5] S. D. Holmstrom and J. A. Cox, *Electroanalysis* **10**, 597 (1998).
- [6] S. Corveleyn, G. M. R. Vandenbossche, and J. P. Remon, *Pharmaceut. Res.* **14**, 294 (1997).
- [7] V. M. Ostrovskaya, Y. A. Zolotov, and A. V. Davydov, *J. Anal. Chem.* **54**, 764 (1999).
- [8] A. Chen, R. Luo, T.-C. Tan, and C.-C. Liu, *Sens. Actuators* **19**, 237 (1989).
- [9] L. F. Houlet, W. Shin, K. Tajima, M. Nishibori, N. Izu, T. Itoh, and I. Matsubara, *Sens. Actuators B* **130**, 200 (2008).
- [10] J. Lerchner, D. Caspary, and G. Wolf, *Sens. Actuators B* **70**, 57 (2000).
- [11] E. B. Makovos, F. W. Montague, L. Dudik, and C.-C. Liu, *Sens. Actuators B* **12**, 91 (1993).
- [12] F. Rettig and R. Moos, *Sens. Actuators B* **123**, 413 (2007).
- [13] C. Vauchier, D. Charlot, G. Delapierre, and A. Accorsi, *Sens. Actuators B* **5**, 33 (1991).
- [14] N. Nätzer, L. M. Juárez, R. Emmerich, J. Berger, P. Friedrich, and M. J. Schöning, *Sensors* **6**, 308 (2006).
- [15] N. Nätzer, R. Emmerich, J. Berger, P. Friedrich, H. Henkel, A. Schneider, and M. J. Schöning, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **951**, 0951-E12-03 (2007).

C.2. VDI-Berichte (2008)

Näther, N.; Berger, J.; Emmerich, R.; Friedrich, P.; Henkel, H.; Schöning, M.J., H₂O₂-Konzentrationsbestimmung für die Prozessgasanalytik mittels eines kalorimetrischen Sensoraufbaus, *VDI-Berichte* 2011 (2008) 783-792.

H₂O₂-Konzentrationsbestimmung für die Prozessgasanalytik mittels eines kalorimetrischen Sensoraufbaus

**Niko Näther¹, Jörg Berger², Rüdiger Emmerich², Peter Friedrich²,
Hartmut Henkel³, Andreas Schneider³, Michael J. Schöning^{1,4}**

¹: Fachhochschule Aachen, Institut für Nano- und Biotechnologien (INB), Ginsterweg 1,
52428 Jülich, Tel.: 0241/60095-3215, Fax: 0241/60095-3235,
E-mail: schoening@fh-aachen.de

²: SIG Combibloc GmbH, Rurstr. 58, 52441 Linnich

³: von Hoerner & Sulger GmbH, Schlossplatz 8, 68723 Schwetzingen

⁴: Forschungszentrum Jülich GmbH, Institut für Bio- und Nanosysteme (IBN-2),
52425 Jülich

Kurzfassung

Zur Regelung von industriellen Sterilisationsprozessen mit H₂O₂-Dampf bedarf es Sensoren, die den rauen Bedingungen in der Prozessgasanalytik gewachsen sind. In der vorliegenden Arbeit wird ein Versuchsaufbau zur Untersuchung verschiedener Materialien als Transducer für die Entwicklung eines kalorimetrischen H₂O₂-Gassensors vorgestellt. Als mögliche Passivierungsmaterialien werden Emaille, Teflon und Nickel und als geeignete aktive Materialien, Kupfer und Maganoxid diskutiert. Während für Kupfer eine starke Ätzung des Materials in Kontakt mit H₂O₂-Dampf auftritt, ist Managnoxid stabiler gegen Wasserstoffperoxiddampf. Verschiedene Aufbauten zur Realisierung eines Sensors für die Prozessgasanalytik im Lebensmittelbereich werden vorgeschlagen.

1. Einleitung

Neben der werbewirksamen Darstellung eines Produkts, dessen Informationsfläche und dem Transport, dienen Verpackungen und insbesondere Verbrauchsverpackungen besonders dem Schutz des verpackten Gutes [1]. Für die Verpackung von leicht verderblichen Produkten sind die Ansprüche am höchsten, so dass oftmals eine aseptische Ausführungsform gewählt wird [2,3]. Neben anderen Verfahren zur aseptischen Verpackung setzt sich im industriellen Maßstab die Nutzung von Wasserstoffperoxid (H₂O₂) zunehmend durch [4,5]. Als eine Variante findet die Sterilisation der Verpackungsanlage und der Verpackungen mit gasförmigem H₂O₂ (Hydrogen Peroxide Vapor = HPV) Anwendung [5], da hierdurch unter anderem der H₂O₂-Verbrauch gegenüber der Flüssigsterilisation um einen Faktor von bis zu 3 reduziert werden kann [6].

Bei der Sterilisation mit HPV wird die zu sterilisierende Verpackung in einer keimfreien Abfüllanlage unter einen kontinuierlichen Strom aus verdampftem H₂O₂ geführt. Die mikrobiologische Tötungsrate, als Indikator für die aseptische Verpackung, hängt dabei

maßgeblich von der Sterilisationszeit, der Sterilisationstemperatur, der H_2O_2 -Konzentration in der Gasphase und dem Substrat (Verpackung) selbst ab [7]. Typische Werte für eine Sterilisation sind 1-10 Vol.-% H_2O_2 und Temperaturen von ca. 200-300 °C bei Sterilisationszeiten kleiner 1 s.

In dieser Arbeit wird die Entwicklung eines kalorimetrischen H_2O_2 -Gassensors vorgestellt, zu dessen Realisierung ein Versuchsaufbau zur Charakterisierung der verschiedenen aktiven bzw. passiven Materialien entwickelt wurde. Sowohl der Versuchsaufbau zur Charakterisierung der Materialien als auch der H_2O_2 -Sensor besteht aus mindestens zwei Temperatursensoren mit vergleichbarem Aufbau und thermodynamischen Eigenschaften. Einer der beiden Temperatursensoren ist mit einem Material passiviert, wohingegen der andere Temperatursensor eine aktive Oberfläche aufweist [8,9]. Das in den Sterilisationsprozess eingebrachte Wasserstoffperoxid zerfällt exotherm (Enthalpieänderung: -98 kJ/mol) an der katalytisch aktiven Oberfläche und führt so zu einer Temperaturerhöhung an dem Temperatursensor mit der aktivierten Oberfläche. Im Gegensatz dazu reagiert der passivierte Sensor lediglich auf Änderungen der Umgebungsbedingungen, wie Temperatur und Volumenstrom. Aus der Differenz der Temperatursignale innerhalb der Sensoranordnung (katalytisch aktiver/passiver Sensor) kann quantitativ auf die H_2O_2 -Konzentration im Prozess zurückgeschlossen werden.

2. Experimentelles

2.1. Versuchsaufbau

Zur Charakterisierung der verschiedenen Transducer wurde ein Teststand zur Bereitstellung des H_2O_2 -Dampfes und Regelung der Temperatur, wie in [8] beschrieben, konzipiert. Die verschiedenen, zu untersuchenden Sensoranordnungen und Materialien können in bzw. unter den Auslassdüsen der Verdampfereinheit (Bereitstellung des H_2O_2 -Dampfes) angebracht werden. Zur Charakterisierung der verschiedenen aktiven und passiven Materialien wurde eine Differenzsensoranordnung, die drei handelsübliche, stahlummantelte Pt100 Temperatursensoren beinhaltet, aufgebaut. Diese Sensoren sind vertikal innerhalb der Düse, wie in Bild 1 dargestellt, angebracht. Die Anordnung wurde so gewählt, um störende Einflüsse von aussen zu verringern. Dabei befinden sich die beiden Referenzsensoren oben und unten in der Düse, während der „aktive“ Testsensor mittig, zwischen den beiden Referenzsensoren angebracht ist. Die beiden Referenzsensoren besitzen eine Passivierung aus Teflon, während der mittlere Testsensor auf einer Länge von ca. 10 mm mit dem zu untersuchenden Material beschichtet ist (s. Bild 1). Die Fläche, auf der die zu untersuchenden Materialien abgeschieden werden können, beträgt ca. 100 mm².

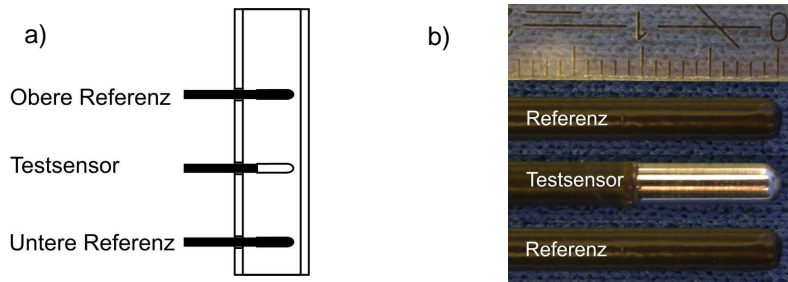


Bild 1: Schematische Darstellung der Differenzsensoranordnung zur Untersuchung der verschiedenen Materialien (a) und Photographie der drei Sensoren in der Differenzsensoranordnung (b).

Mittels der beiden Referenzsensoren lässt sich nach einer Kalibrierung die Temperatur an dem mittleren Testsensor zu jeder Zeit, ohne katalytischen Zerfall, nach Gln.(1) berechnen. Diese Berechnung setzt die Annahme voraus, dass die Temperaturvorgänge innerhalb der Düse linearen Gesetzmässigkeiten folgen. Die Ergebnisse der Berechnungen sind für die Problemstellung hinreichend genau. Ergebnisse hierzu werden später diskutiert.

$$\Theta_2 = \Theta_1 - (\Theta_1 - \Theta_3) * x \quad \text{Gln.(1)}$$

In Bild 2 ist eine typische, mit der Differenzsensoranordnung realisierte Messkurve mit drei verschiedenen Mess- bzw. Dosierungszyklen dargestellt, die die Vorgehensweise bei den unter Kap. 3 durchgeführten Experimenten aufzeigt. Die Messkurve bezieht sich auf die linke y-Achse, die verschiedenen Dosierungen an Wasser (gepunktet) und Wasserstoffperoxid (strich-gepunktet) auf die rechte y-Achse.

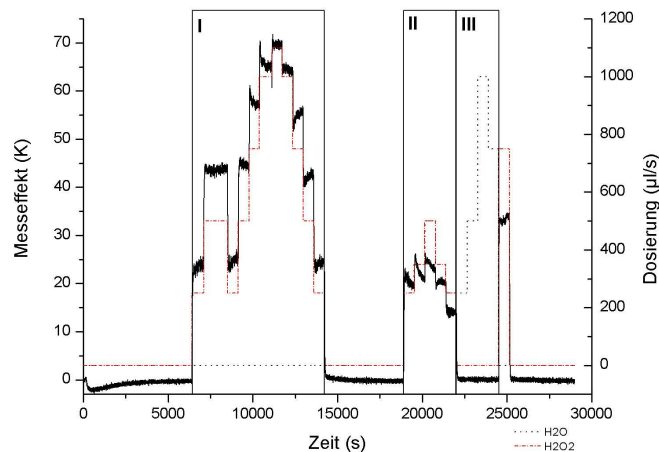


Bild 2: Typische, mit der Differenzsensoranordnung aufgenommene Messkurve zur Charakterisierung der verschiedenen Materialien.

Nach der Aufheizphase (vor Zyklus I) wird in Zyklus I die stufenweise Dosierung von 250 $\mu\text{l/s}$ bis 1100 $\mu\text{l/s}$ H_2O_2 realisiert. In Zyklus II werden gleichzeitig Wasser und Wasserstoffperoxid dosiert und in Zyklus III wird lediglich Wasser in verschiedenen Stufen zudosiert. Aufgrund der Zyklen II und III können Rückschlüsse auf die Querempfindlichkeit der Sensoranordnung gegenüber Wasser gezogen werden.

2.2. Realisierung der H_2O_2 -Gassensoren

Während sich der oben gezeigte Aufbau vornehmlich zur Charakterisierung der verschiedenen Materialien eignet, sollte zur Realisierung eines H_2O_2 -Sensors ein Aufbau gewählt werden, bei dem die Materialien nicht direkt dem Gasstrom ausgesetzt sind und somit Verschmutzungen, Korrosion u.ä. vorgebeugt wird. Hierzu wurden zwei Ansätze entwickelt: i) ein Fühleraufbau, der an einer nach unten gewendeten Stelle geöffnet ist (s. Bild 3 (a)) und ii) ein Aufbau in einem TO8-Gehäuse mit einer Gaze als Abschirmung (s. Bild 3 (b)).

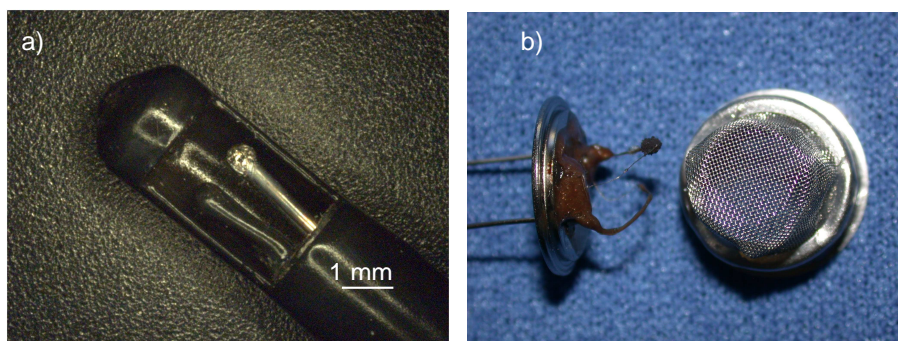


Bild 3: Verschiedene Aufbauten zur Realisierung eines H_2O_2 -Gassensors für die Prozessgaskontrolle als Fühleranordnung (a) und im TO8-Gehäuse (b).

Der Vorteil des ersten, modularen Fühleraufbaus liegt darin, dass verschiedenste Materialien kombiniert werden können und sogar Emaille als Passivierungsmaterial eingesetzt werden kann, während der Vorteil des Aufbaus in einem TO8-Gehäuse in der besseren Abschirmung gegenüber dem Prozessgas liegt. Bei dem Fühleraufbau werden zwei handelsübliche Thermoelemente in einen durchbohrten Keramikstab geführt, der wiederum in ein Stahlröhrchen eingesetzt wird. Dieses ist an einer definierten Stelle geöffnet, an welcher die Thermoelemente platziert werden. Der Referenzsensor und der Keramikstab sowie das Stahlröhrchen werden mit Teflon passiviert und der aktive Sensor wird so behandelt, dass daran H_2O_2 zum Zerfall angeregt wird. Bei dem Aufbau im TO8-Gehäuse werden die Thermoelemente (handelsüblich oder selbst hergestellt) auf den Träger gelötet und komplett mit Teflon passiviert. Der temperatursensitive Teil des „aktiven“ Thermoelements wird wiederum so behandelt, dass ein katalytischer Zerfall des H_2O_2 stattfinden kann. In der

gewählten Anordnung kann auch eine entgegengesetzte Verschaltung der Thermoelemente erfolgen, um somit direkt eine konzentrationsabhängige Spannung generieren zu können, ohne auf eine definierte Vergleichsstelle zur Temperaturmessung angewiesen zu sein.

2.3. Materialien

Zur Realisierung eines kostengünstig und einfach herzustellenden H_2O_2 -Sensors mussten Materialien zur Passivierung und zur Aktivierung der Oberflächen gefunden werden, welche sich ohne hohen apparativen Aufwand abscheiden lassen. Als Passivierungsmaterialien wurden behandelter Stahl, Teflon und Emaille getestet. In vorherigen Untersuchungen wurde gezeigt, dass sich die „nicht“-katalytischen Eigenschaften von Emaille und Teflon im untersuchten Parameterfenster nicht wesentlich voneinander unterscheiden. Während die Herstellung von Emaille bei Temperaturen von bis zu 980 °C erfolgt und dadurch bedingt, nur bestimmte Materialkombinationen als Trägermaterialien geeignet sind, wird die Abscheidung von Teflon bei Temperaturen von bis zu 360 °C durchgeführt. Dieser Sachverhalt führte zu der Entscheidung, Teflon wegen seiner günstigeren Verarbeitung als Passivierungsmaterial für die weiteren Experimente zu benutzen.

In den verschiedenen Aufbauten wurde Kupfer, Kupfer-Nickel, Manganoxid und Nickel auf deren Eignung zur Realisierung eines kalorimetrischen H_2O_2 -Sensors untersucht. Die Materialien wurden als Vollmaterial (z.B. Thermoelement), galvanisch auf Stahl abgeschieden, chemisch auf Stahl abgeschieden oder in Teflon als Trägermaterial eingebettet. Die Abscheidung von Kupfer wurde in einer 1 M CuSO_4 -Lösung für 11 min. bei einem Potential von -100 mV gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode durchgeführt. Die resultierende Schichtdicke beträgt ca. 15 µm. Nickel wurde aus einer 1 M NiSO_4 - und 0,2 M NiCl_2 -Lösung für 10 min. bei einem Potential von -1300 mV gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode abgeschieden, so dass eine Ni-Schicht von ca. 9 µm erzielt wurde. Zur Kupfer-Nickel-Abscheidung wurde eine Lösung aus 20 mM NiSO_4 und 2 mM CuSO_4 hergestellt. Die Abscheidung wurde für 30 min. bei einem Potential von -1300 mV vs. eine Ag/AgCl-Referenzelektrode realisiert. Die resultierende Schichtdicke beträgt ca. 10 µm. Die galvanische Abscheidung von Mangan erfolgte aus einer Mn_2SO_4 -Lösung bei einem Potential von 1800 mV vs. eine Ag/AgCl-Referenzelektrode für 11 min. Die abgeschiedene Schichtdicke entspricht 36 µm. Als eine weitere Ausführungsvariante wurde eine so hergestellte Schicht für 60 min. bei 450 °C getempert bzw. oxidiert. Die chemische Abscheidung von Manganoxid wurde, wie in [9] beschrieben, durchgeführt. Weiterhin wurde getestet, chemisch abgeschiedenes Manganoxid zu mörsern und in Teflon zu binden, um eine Vergrößerung der aktiven Oberfläche zu erreichen.

3. Ergebnisse und Diskussion

Zunächst soll anhand der Messkurven in Bild 4 die Genauigkeit der entwickelten Differenzanordnung vorgestellt werden. In Bild 4 ist die gemessene Temperatur des mittleren, unbehandelten Testsensors (linke y-Achse) und die aus den beiden Referenzsensoren berechnete Temperatur (linke y-Achse), sowie die Differenz aus der gemessenen und der berechneten Temperatur (gestrichelt, rechte y-Achse) dargestellt. In diesem Experiment wurde Wasser in Dosierungen von 250 $\mu\text{l/s}$ in Schritten bis 1100 $\mu\text{l/s}$ und zurück zu 250 $\mu\text{l/s}$ zum Gasstrom von 10 m^3/h dosiert. Wasser wurde verwendet, da die thermischen Eigenschaften ähnlich wie bei Wasserstoffperoxid sind, jedoch kein Temperatureffekt durch einen zusätzlichen katalytischen Zerfall auftreten kann. Ausser während des Aufheizvorgangs des Teststandes ($t = 0\text{--}5000\text{ s}$) beträgt die Differenz, d.h. die Abweichung aus tatsächlich gemessener und berechneter Temperatur, maximal 0,3 $^{\circ}\text{C}$. Mit der vorgestellten Differenzsensoranordnung lassen sich somit durch den katalytischen Zerfall verursachte Temperatureffekte bei Temperaturen von ca. 200–250 $^{\circ}\text{C}$ mit hinreichend grosser Genauigkeit ermitteln.

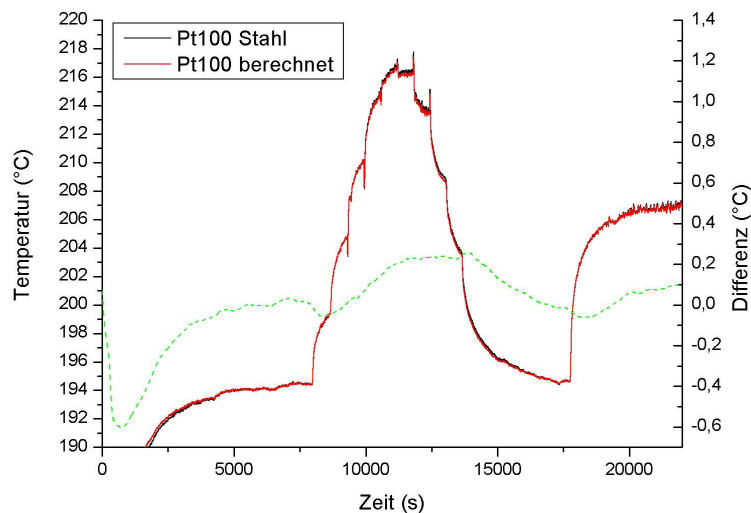


Bild 4: Messkurven zur Untersuchung der Genauigkeit der Differenzsensoranordnung. Die aus den beiden Referenzsensoren errechnete Temperatur und die tatsächlich gemessene Temperatur weisen eine sehr gute Übereinstimmung auf, so dass die Differenz aus beiden Kurven maximal 0,3 $^{\circ}\text{C}$ beträgt.

In einem weiteren Schritt wurden unterschiedlich katalytisch aktive Materialien in der oben beschriebenen Differenzsensoranordnung mit Teflon als Passivierungsmaterial untersucht. Die mittleren, auf die Fläche genormten Sensitivitäten, sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Zur Realisierung eines H_2O_2 -Sensors untersuchte katalytisch aktive Materialien und erzielte mittlere, genormete Sensitivitäten.

Material/ Abscheideart / Behandlung / Bindemittel	Sensitivität (mK/(Vol.-%*mm ²))
Stahl	16
Kupfer / galvanisch	41
Nickel / galvanisch	0
Kupfer-Nickel / galvanisch	0
Manganoxid / galvanisch	9
Manganoxid / galvanisch / Tempern	15
Manganoxid / chemisch / Tempern	39
Manganoxid / chemisch / Tempern / in Teflon	69

Stahl zeigt eine mittlere Sensitivität von 16 mK/(Vol.-%*mm²), jedoch auch gleichzeitig eine grosse Streuung der Messwerte. Weiterhin weist Stahl einen „Memory“-Effekt auf und die Messwerte hängen stark von der Behandlung des Sensors vor der Messung ab. Galvanisch abgeschiedenes Kupfer besitzt innerhalb der ersten 15 h im Gasstrom eine hohe Sensitivität von 41 mK/(Vol.-%*mm²), anschliessend verringert sich jedoch das Messsignal kontinuierlich auf Grund der Ätzung des Materials durch den H_2O_2 -Dampf. Durch die Abscheidung einer dickeren Schicht kann die erwartete Lebensdauer erhöht werden. Nickel weist bei der Dosierung von Wasserstoffperoxid einen kurzzeitigen Temperaturpeak auf, der jedoch innerhalb von <5 min. auf seinen ursprünglichen Anfangswert abfällt. Über einen Zeitraum von weiteren 7500 s ändert sich das Messsignal nicht, auch bei variierenden Wasserstoffperoxidkonzentrationen, was auf eine mögliche Eignung von Nickel als Passivierungsmaterial schliessen lässt. Die mittlere Sensitivität von galvanisch abgeschiedenem Kupfer-Nickel beträgt zunächst ca. 115 mK/(Vol.-%*mm²), fällt aber innerhalb von 5000 s auf nahezu 0 mK/(Vol.-%*mm²) ab. Die Sensitivität von galvanisch abgeschiedenem Manganoxid kann durch einen Tempervorgang von 9 mK/(Vol.-%*mm²) auf 15 mK/(Vol.-%*mm²) verbessert werden. Chemisch abgeschiedenes und getempertes Manganoxid weist eine mittlere Sensitivität von 39 mK/(Vol.-%*mm²) auf und erhöht sich durch die Einbettung in eine Teflonmatrix, auf Grund der Oberflächenvergrößerung, auf 69 mK/(Vol.-%*mm²).

Zur Realisierung eines H_2O_2 -Sensors sollte sich folglich die Verwendung von Kupfer bzw. Manganoxid als katalytisch aktives Material eignen. Bei einer Abschirmung dieser Materialien vom Hauptstrom des H_2O_2 -Dampfes sollten weniger Schmutzpartikel die Oberflächen belasten und gleichzeitig weniger H_2O_2 -Moleküle auf dieser auftreffen. Dies impliziert einerseits ein verringertes Messsignal aber auch andererseits eine geringere korrosive Belastung der Sensormaterialien.

In Bild 5 ist beispielhaft, die mit einem Cu/CuNi-Thermoelement (als Temperaturtransducer mit Kupfer als intrinsischem Katalysator) aufgenommene Messkurve, bei verschiedenen

Wasser- und Wasserstoffperoxidkonzentrationen im Fühleraufbau dargestellt. Bei dieser Messkurve wurden jeweils Wasser- und Wasserstoffperoxiddosierungen im Wechsel realisiert. Der erzielte Messeffekt ist zwar mit ca. 4,5 °C bei der höchsten Dosierung von 1100 µl/s relativ gering, bezogen auf die Sensoroberfläche wird aber eine Sensitivität von 41 mK/(Vol.-%*mm²) erzielt. Die entspricht dem Sensorsignal von galvanisch abgeschiedenem Kupfer in der Differenzsensoranordnung in Tabelle 1.

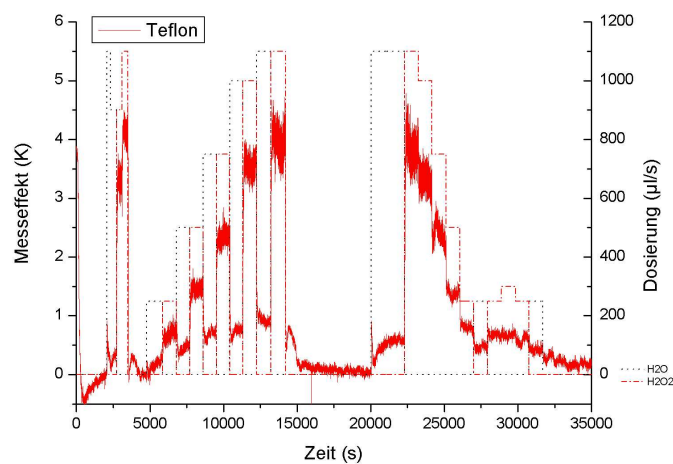


Bild 5: Messkurve eines Kupfer/Kupfer-Nickel Thermoelements im Fühleraufbau bei verschiedenen Dosierungen von Wasser und Wasserstoffperoxid.

In Bild 6 (a) ist exemplarische eine Fühleranordnung vor und in Bild 6 (b) nach deren Verwendung dargestellt.

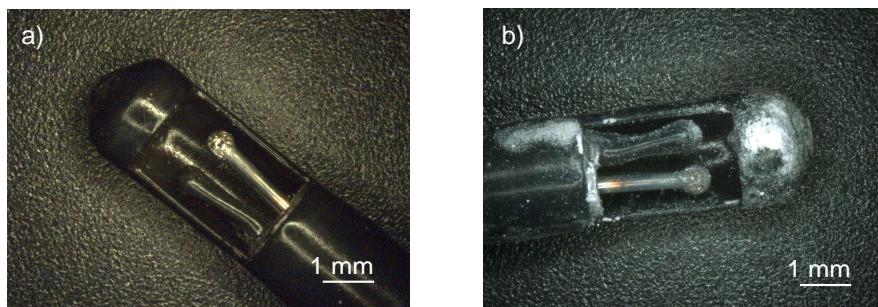


Bild 6: Abbildungen des Fühleraufbaus, vor deren (a) und nach deren Verwendung im Gasstrom (b). Deutlich zu erkennen sind die Ablagerungen auf der gesamten Oberfläche.

Deutlich zu erkennen sind die Partikel, welche sich auf dem gesamten Aufbau niedergeschlagen haben. Diese Partikel induzieren, dass der genannte Aufbau den eigentlichen Sensor nicht hinreichend vor einer Verschmutzung durch Partikel im Gasstrom schützt.

In Bild 7 ist eine erste Messkurve eines H_2O_2 -Sensors im TO8-Gehäuse dargestellt. Als Temperaturtransducer dienen hierzu Konstantandrähte (Kupfer-Nickel), welche teilweise mit Kupfer beschichtet sind. Anschliessend wurden diese mit Teflon passiviert und auf dem sensoraktiven Bereich Manganoxid abgeschieden.

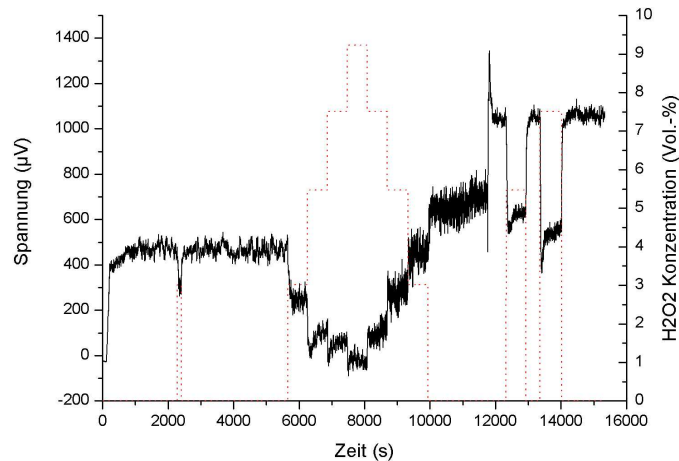


Bild 7: Mit der Sensoranordnung im TO8-Gehäuse aufgenommene Messkurve bei verschiedenen Wasserstoffperoxidkonzentrationen.

Die Messkurve in Bild 7 ergibt sich aus der Differenz der beiden Einzelspannungen des Referenzthermoelements und des H_2O_2 -sensitiven Thermoelements. Im Zeitraum von $t = 5500$ s bis $t = 10000$ s wurden verschiedene Konzentrationen von H_2O_2 eingestellt. Die Spannungswerte des Sensors variieren eindeutig, abhängig von der zudosierten Wasserstoffperoxidkonzentration. Ab $t = 8000$ s ist eine Änderung des Rauschverhaltens im Sensorsignal zu erkennen, welches auf eine Lageveränderung des Sensors im H_2O_2 -Strom zurückzuführen ist. Zum Zeitpunkt $t = 11500$ s wurde eine weitere Positionsänderung des Sensors herbeigeführt, so dass das Signalrauschen wesentlich minimiert werden konnte. Bei der weiteren Dosierung von H_2O_2 zeigt sich weiterhin eine Abhängigkeit des Sensorsignals von der H_2O_2 -Konzentration. Die Sensitivität liegt in diesem Experiment zwischen $60 \mu\text{V}/\text{Vol.-%}$ und $100 \mu\text{V}/\text{Vol.-%}$. Legt man eine idealisierte mittlere Sensitivität von $46 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ von handelsüblichen Cu/CuNi-Thermoelementen zugrunde, entspricht dies einer H_2O_2 -Empfindlichkeit zwischen $100 \text{ mK}/(\text{Vol.-%}\cdot\text{mm}^2)$ ($1,3 ^\circ\text{C}/\text{Vol.-%}$) und $170 \text{ mK}/(\text{Vol.-%}\cdot\text{mm}^2)$ ($2,2 ^\circ\text{C}/\text{Vol.-%}$).

4. Zusammenfassung und Ausblick

Ein Versuchsaufbau zur Untersuchung verschiedener Materialien hinsichtlich deren katalytischen Aktivität gegenüber Wasserstoffperoxid bei Temperaturen um $250 ^\circ\text{C}$ und H_2O_2 -Konzentrationen von bis zu 15 Vol.-% wurde entwickelt. Es wurde gezeigt, dass sich

Kupfer und Manganoxid als Transducer für die Realisierung eines katalytisch aktiven H_2O_2 -Gassensors eignen, wobei bei Kupfer eine erhöhte Ätzrate unter H_2O_2 -Dampfumgebung festgestellt werden konnte. Als Materialien zur Verwirklichung von Passivierungsschichten für Referenzsensoren sowie Gehäuse, etc., eignen sich Teflon und Nickel. Aus Kombinationen von aktiven und passiven Materialien wurden zwei technische Lösungsansätze zur Realisierung eines H_2O_2 -Gassensors entwickelt (Fühleranordnung und Ausführung im TO8-Gehäuse). Für den Aufbau im TO8-Gehäuse müssen noch detailliertere Untersuchungen, insbesondere mit handelsüblichen Thermoelementen als Temperaturtransducer, durchgeführt werden.

Danksagung

Die Autoren danken dem Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Förderprojektes KF 0205101WM5.

Referenzen

- [1] Berger, K.: Role of Packaging in Society and the Environment. edis, University of Florida ABE336 (2002).
- [2] Appendini, P., Hotchkiss, J.H.: Review of antimicrobial food packaging. Innovative Food Science & Emerging Technologies 3 (2002) S. 113-126.
- [3] Gould, G.W.: Methods for preservation and extension of shelf life. Int. J. Food Microbiology 33 (1996) S. 51-64.
- [4] Chuaqui-Offermanns, N.: Food packaging materials and radiation processing of food: A brief review. Int. J. Radiat. Appl. Instrum, Part C 34 (1989) S. 1005-1007.
- [5] Klapes, N.A., Vesley, D.: Vapor-phase hydrogen peroxide as a surface decontaminant and sterilant. Appl. Environ. Microbiol. 56 (1990) S. 503-506.
- [6] Engelhardt, P., Hüner, J., Kulozik, U.: Shelf Life Extension of Dairy Products through the Optimisation of the Inactivation of Microorganisms in Foodstuff and on Packaging Material Surfaces. Summary of research project AiF-FV 13202 N (2004).
- [7] Wilke, B.: Wirkung von Wasserstoffperoxid in flüssiger und gasförmiger Phase bei der Sterilisation von Packmitteln Dissertation. Hohenheim 1992.
- [8] Näther, N., Juárez, L.M., Emmerich, R., Berger, J., Friedrich, P., Schöning, M.J.: Detection of hydrogen peroxide (H_2O_2) at exposed temperatures for industrial processes. Sensors 6 (2006) S. 308-317.
- [9] Näther, N., Emmerich, R., Berger, J., Friedrich, P., Henkel, H., Schneider, A., Schöning, M.J.: A novel gas-phase hydrogen peroxide sensor basing on a combined physical/chemical transduction mechanism. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 951 (2007) 0951-E12-03.

C.3. 8. *Dresdner Sensor-Symposium* (2007)

Näther, N.; Berger, J.; Emmerich, R.; Friedrich, P.; Henkel, H.; Schneider, A.; Schöning, M.J., Entwicklung einer kalorimetrischen H_2O_2 -Gassensoranordnung für die Prozesskontrolle, *8. Dresdner Sensor-Symposium*, ISBN 13: 978-3-940046-45-1, Dresden (Germany) 10-12 Dezember (2007) pp. 261-264.

Entwicklung einer kalorimetrischen H₂O₂-Gassensoranordnung für die Prozessgaskontrolle

Niko Näther¹, Jörg Berger², Rüdiger Emmerich², Peter Friedrich², Hartmut Henkel³,
Andreas Schneider³, Michael J. Schöning¹

¹Institut für Nano- und Biotechnologien, Fachhochschule Aachen, Campus Jülich, Deutschland

²SIG Combibloc GmbH, Linnich, Deutschland

³von Hoerner & Sulger GmbH, Schwetzingen, Deutschland

Zusammenfassung

Zur aseptischen Verpackung von Lebensmitteln, Pharmazeutika, etc. wird oftmals Wasserstoffperoxiddampf bei hohen Konzentrationen und Temperaturen eingesetzt. Für die Realisierung eines kalorimetrischen Sensors zur Überwachung der Wasserstoffperoxidkonzentration wurden verschiedene Materialien untersucht. Manganoxid zeigt als einziges Material eine erhöhte Beständigkeit gegen Wasserstoffperoxiddampf. Als Passivierungsmaterialien für den Aufbau von Referenzsensoren wurden Emaille, Nickel und Teflon charakterisiert. Die mittlere Sensitivität einer H₂O₂-Gassensoranordnung mit Teflon/Manganoxid beträgt 6,9 °C/Vol.-%.

1. Einleitung

Verpackungen und insbesondere Verbrauchsverpackungen dienen neben einer werbewirksamen Darstellung des Produkts, einer Informationsfläche über das Produkt und dem Transport des Produkts, besonders dem Schutz des verpackten Gutes [1]. Dieser Schutz ist bei Lebensmittelverpackungen und der Verpackung pharmazeutischer Produkte von großer Bedeutung, da hierdurch gesundheitsschädlichen Veränderungen des Produkts vorgebeugt werden kann. Die Anforderungen sind am höchsten bei der Verpackung von leicht verderblichen oder lange zu lagernden Produkten, so dass dafür oftmals eine aseptische Verpackung gewählt wird [2, 3]. Neben anderen Verfahren zur aseptischen Verpackung setzt sich die Nutzung von Wasserstoffperoxid (H₂O₂) immer mehr durch [4, 5]. Als eine Variante findet die Sterilisation der Verpackungsanlage und der Verpackungen mit gasförmigem H₂O₂ (Hydrogen Peroxide Vapor = HPV) Anwendung [5], nicht zuletzt da der H₂O₂-Verbrauch gegenüber der Flüssigsterilisation um den Faktor 3 niedriger ist [6].

Bei der Sterilisation mit HPV wird die zu sterilisierende Verpackung in einer keimfreien Abfüllanlage unter einen kontinuierlichen Strom aus verdampftem H₂O₂ geführt. Die mikrobiologische Tötungsrate hängt dabei maßgeblich von der Sterilisationszeit, der Sterilisationstemperatur, der H₂O₂-Konzentration in der Gasphase und dem Substrat (Verpackung) ab [7]. Typische Werte sind 1-10 Vol.-% H₂O₂ und Temperaturen bei ca. 200-300 °C bei Sterilisationszeiten kleiner 1 s.

Derzeit existiert eine Vielzahl von gut untersuchten Chemo- und Biosensoren für Flüssigkeiten und Gase. Für konkrete Anwendungen zur Prozesskontrolle in der Industrie (Lebensmittel, Medizin, etc.) müssen existierende Chemosensoren jedoch modifiziert oder sogar neu entwickelt werden, da bestehende Sensorsysteme in der Regel nicht für die spezifischen Umgebungsbedingungen in Prozessanlagen konzipiert sind. Für die Detektion von H₂O₂ existieren in der Literatur verschiedene Ansätze wie z.B. die amperometrische Detektion mit modifizierten Elektroden mit Membranen für die Detektion gasförmigen Wasserstoffperoxids [8-12]. Weitere vorgeschlagene Ansätze sind photometrische Verfahren [13] oder der Nachweis über Chemoindikatoren [14]. Nachteilig bei allen diesen Verfahren ist jedoch, dass diese sich vornehmlich für die Detektion geringer Konzentrationen bei niedrigen Temperaturen eignen und somit nicht für den Einsatz in der Prozessgaskontrolle von aseptischen Abfüllanlagen einzusetzen sind.

In dieser Arbeit wird ein neues, angepasstes Messverfahren basierend auf dem kalorimetrischen Messprinzip vorgeschlagen. Die Sensoranordnung besteht aus (mindestens) zwei Temperatursensoren mit vergleichbarem Aufbau und thermodynamischen Eigenschaften. Einer der beiden Temperatursensoren besitzt zusätzlich eine katalytisch aktive Oberfläche, wohingegen der zweite Temperatursensor eine passive Oberfläche aufweist und als Referenzsensor dient [15, 16]. Das in den Sterilisationsprozess eingebrachte Wasserstoffperoxid zerfällt exotherm (Enthalpieänderung: -98 kJ/mol) an der katalytisch aktiven Oberfläche und führt so zu einer Temperaturerhöhung an dem Temperatursensor mit der aktivierten Oberfläche. Im Gegensatz dazu reagiert der passivierte Sensor lediglich auf Änderungen der Umgebungsbedingungen wie Temperatur und Volumenstrom. Aus der Differenz der Temperatursignale innerhalb der Sensoranordnung (katalytisch aktiver / passiver Sensor) kann auf die H_2O_2 -Konzentration im Prozess zurückgeschlossen werden.

2. Experimentelles

Der Aufbau zur Untersuchung der verschiedenen Transducer umfasst eine Einheit zur Bereitstellung des H_2O_2 -Dampfes wie in [15] beschrieben und eine Differenzsensoranordnung, wie sie in Abbildung 1 schematisch dargestellt ist.

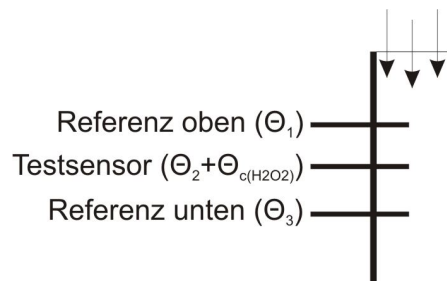


Abbildung 1 Sensoranordnung zur Untersuchung verschiedener sensoraktiver Materialien bzgl. deren katalytischer Aktivität.

Die beiden Referenzsensoren sind komplett mit einer Teflonschicht überzogen, so dass an diesen kein Wasserstoffperoxid zerfallen kann, während der Testsensor auf einer Länge von 10 mm mit einer katalytisch aktiven Schicht ausgestattet ist.

Mittels der an den beiden Referenzsensoren gemessenen Temperaturen (Θ_1 , Θ_3) kann die am Testsensor vorherrschende Temperatur ermittelt werden, wenn kein katalytischer Zerfall an diesem stattfinden würde (Θ_2). Aus der Differenz dieser theoretisch berechneten Temperatur und der tatsächlich gemessenen Temperatur ($\Theta_2 + \Theta_{c(\text{H}_2\text{O}_2)}$) lässt sich auf die durch den katalytischen Zerfall verursachte Temperaturerhöhung am Testsensor ($\Theta_{c(\text{H}_2\text{O}_2)}$) zurückschließen. In Gleichung 1 ist der mathematische Zusammenhang zwischen der gemessenen Temperatur der Referenzsensoren und des Testensors und der Temperaturerhöhung durch den katalytischen Zerfall am Testsensor gegeben (x – Normierungsfaktor bezogen auf Referenzsensoren bei „Null“-Dosierung).

$$\Theta_{c(\text{H}_2\text{O}_2)} = (\Theta_2 + \Theta_{c(\text{H}_2\text{O}_2)}) - (\Theta_1 - (\Theta_1 - \Theta_3) * x) \quad (\text{Gl. 1})$$

In Abbildung 2 ist eine typische Messkurve mit drei Zyklen (I, II, III) dargestellt. Nach dem Aufheizen des Systems für ca. 2 h wird zunächst H_2O_2 in verschiedenen Dosierungen zwischen 250 $\mu\text{l/s}$ und 1100 $\mu\text{l/s}$ zugegeben (Zyklus I). Anschließend, zwischen Zyklus I und II, wurde das Erreichen des Gleichgewichtszustandes bei *keiner* Dosierung abgewartet, um danach in Zyklus II gleichzeitig H_2O_2 und Wasser zu gleichen Teilen in Stufen zwischen 250 $\mu\text{l/s}$ und 500 $\mu\text{l/s}$, zur Bestimmung der Querempfindlichkeit gegenüber Wasserdampf, zu dosieren. Direkt im Anschluss wurde in Zyklus III Wasser in verschiedenen Dosierungen gewählt und abschließend, zur Reinigung des Systems, eine Dosierung von 750 $\mu\text{l/s}$ H_2O_2 eingestellt. Jede Dosierungsstufe wurde für 10 min gehalten.

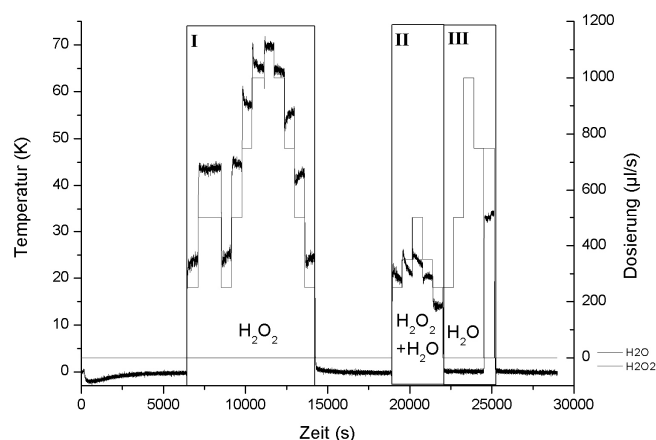


Abbildung 2 Typische Messkurve zur Bestimmung des Sensorverhaltens verschiedener, auf den Temperatursensoren abgeschiedener Schichten.

Als sensoraktive Materialien wurden Stahl, galvanisch abgeschiedenes Kupfer, Nickel, Kupfer-Nickel, Manganoxid, sowie chemisch abgeschiedenes Manganoxid, direkt oder in Teflon gebunden, untersucht. Die galvanische Abscheidung der Materialien erfolgte aus einem Säurebad, während das chemisch abgeschiedene Manganoxid über Mangansäure als Zwischenprodukt über einen Wärmeprozess auf den Edelstahlsubstraten abgeschieden wurde. Als Option bei der Manganoxidabscheidung wurde eine Temperaturbehandlung für 1-2 h bei 450 °C gewählt, um MnO_2 in Mn_2O_3 umzuwandeln [16].

3. Ergebnisse und Diskussion

In Voruntersuchungen hat sich gezeigt, dass als Passivierungsmaterial für die Referenzsensoren Teflon hervorragend geeignet ist, nicht zuletzt wegen dessen Anti-Stick-Eigenschaften. Emaille wurde ebenfalls getestet aber auf Grund der hohen Herstellungstemperatur von 980 °C nicht weiter verwendet. Die mit den verschiedenen, auf den Testsensor abgeschiedenen Materialien, erzielten mittleren Sensitivitäten sind in Tafel 1 aufgelistet. In der ersten Spalte sind die Materialien mit deren Abscheideart und weiteren Hinweisen bezüglich deren Behandlung bzw. Ankoppelung an den Temperatursensor aufgelistet, die zweite Spalte zeigt die mittlere Sensitivität.

Tafel 1 Zur Realisierung eines H_2O_2 -Sensors untersuchte Materialien und erzielte mittlere Sensitivitäten.

Material/ Abscheideart / Behandlung / Bindemittel	Sensitivität (°C/Vol.-%)
Stahl	1,6
Kupfer / galvanisch	4,1
Nickel / galvanisch	0
Kupfer-Nickel / galvanisch	0
Manganoxid / galvanisch	0,9
Manganoxid / galvanisch / Tempern	1,5
Manganoxid / chemisch / Tempern	3,9
Manganoxid / chemisch / Tempern / in Teflon	6,9

Mit dem galvanisch abgeschiedenen Kupfer-Nickel konnte wegen dessen Zersetzung keine Sensitivität festgestellt werden. Stahl zeigt eine mittlere Sensitivität von 1,6 °C/Vol.-% H_2O_2 jedoch mit einer hohen Standardabweichung. Weiterhin weist Stahl einen „Memory“-Effekt auf und die Sensitivität ist stark von der Behandlung des Sensors vor der Messung abhängig. Galvanisch abgeschiedenes Kupfer weist mit 4,1 °C/Vol.-% zunächst eine hohe Sensitivität auf, die jedoch auf Grund der starken Ätzung des Materials geringer wird. Die mittlere Sensitivität von galvanisch abgeschiedenem Manganoxid verbessert sich durch einen Temperprozess bei 450 °C für 1-2 h von 0,9 °C/Vol.-% auf 1,5 Vol.-% mit gleichzeitiger Verbesserung

der Standardabweichung während der Messung. Der Tempervorgang, bei dem MnO_2 wahrscheinlich in Mn_2O_3 umgewandelt wird, hat folglich einen positiven Einfluss auf das katalytische Verhalten. Über das Zwischenprodukt HMnO_4 abgeschiedenes und getempertes Manganoxid mit 50% MnO_2 und 50% Mn_2O_3 weist mit 3,9 °C/Vol.-% H_2O_2 eine hohe katalytische Aktivität auf. Wird das Manganoxid in Teflon gebunden, lässt sich auf Grund der vergrößerten Oberfläche die Sensitivität nochmals auf 6,9 °C/Vol.-% erhöhen.

Nickel zeigt bei Kontakt mit H_2O_2 zunächst eine Temperaturabhängigkeit, die jedoch nach kurzer Zeit stark abnimmt; anschließend ist keine Reaktion dieser Schicht auf H_2O_2 festzustellen. Dieser Effekt ist wahrscheinlich auf die Ausbildung einer inerten Nickeloxidschicht zurückzuführen.

Literatur

- [1] K. Berger: Role of Packaging in Society and the Environment, *edis, University of Florida*, **2002**, ABE336.
- [2] P. Appendini, J.H. Hotchkiss: Review of antimicrobial food packaging, *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, **2002**, 3, 113.
- [3] G.W. Gould: Methods for preservation and extension of shelf life, *Int. J. Food Microbiology*, **1996**, 33, 51.
- [4] N. Chuaqui-Offermanns: Food packaging materials and radiation processing of food: A brief review, *Int. J. Radiat. Appl. Instrum., Part C*, **1989**, 34, 1005.
- [5] N.A. Klapes, D. Vesley: Vapor-phase hydrogen peroxide as a surface decontaminant and sterilant, *Appl. Environ. Microbiol.*, **1990**, 56, 503.
- [6] P. Engelhardt, J. Hüner, U. Kulozik: Shelf Life Extension of Dairy Products through the Optimisation of the Inactivation of Microorganisms in Foodstuff and on Packaging Material Surfaces, *Summary of research project*, **2004**, AiF-FV 13202 N.
- [7] B. Wilke: Wirkung von Wasserstoffperoxid in flüssiger und gasförmiger Phase bei der Sterilisation von Packmitteln, *Dissertation*, Hohenheim, 1992.
- [8] R. Toniolo, P. Geatti, G. Bontempelli, G. Schiavon: Amperometric monitoring of hydrogen peroxide in workplace atmospheres by electrodes supported on ion-exchange membranes, *J. Electroanal. Chem.*, **2001**, 514, 123.
- [9] H. Huang, P.K. Dasgupta, Z. Genfa: A pulse amperometric sensor for the measurement of atmospheric hydrogen peroxide, *Anal. Chem.*, **1996**, 68, 2062.
- [10] H. Huang, P.K. Dasgupta: Renewable liquid film-based electrochemical sensor for gaseous hydroperoxides, *Talanta*, **1997**, 44, 605.
- [11] DE 19924856 A1.
- [12] S.D. Holmstrom, J.A. Cox: Solid-state voltammetric determination of gaseous hydrogen peroxide using nanostructured silica as the electrolyte, *Electroanalysis*, **1998**, 10, 597.
- [13] S. Corveleyn, G.M.R. Vandenbossche, J.P. Remon: Near-infrared (NIR) monitoring of H_2O_2 vapor concentration during vapor hydrogen peroxide (VHP) sterilisation, *Pharmaceutical Research*, **1997**, 14, 294.
- [14] V.M. Ostrovskaya, Y.A. Zolotov, A.V. Davydov: Test determination of hydrogen peroxide with reagent indicator strips, *J. Anal. Chem.*, **1999**, 54, 764.
- [15] N. Näther, L.M. Juárez, R. Emmerich, J. Berger, P. Friedrich, M.J. Schöning: Detection of hydrogen peroxide (H_2O_2) at exposed temperatures for industrial processes, *Sensors*, **2006**, 6, 308.
- [16] N. Näther, R. Emmerich, J. Berger, P. Friedrich, H. Henkel, A. Schneider, M.J. Schöning: A novel gas-phase hydrogen peroxide sensor basing on a combined physical/chemical transduction mechanism, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **2007**, 951, 0951-E12-03.

Danksagung

Die Autoren danken dem Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Förderprojektes KF 0205101WM5.

C.4. *Material Research Society Symposium Proceedings* (2007)

Näther, N.; Emmerich, R.; Berger, J.; Friedrich, P.; Henkel, H.; Schneider, A.; Schöning, M.J., A novel gas-phase hydrogen peroxide sensor basing on a combined physical/chemical transduction mechanism, *Material Res. Soc. Sympos. Proc.*, Vol. 951 (2007) paper 0951-E12-03, 1-6.

A Novel Gas-Phase Hydrogen Peroxide Sensor Basing on a Combined Physical/Chemical Transduction Mechanism

Niko Naether¹, Ruediger Emmerich², Joerg Berger², Peter Friedrich², Hartmut Henkel³, Andreas Schneider³, and Michael J. Schoening^{1,4}

¹Laboratory for Chemical Sensors and Biosensors, Aachen University of Applied Sciences, Ginsterweg 1, Juelich, 52428, Germany

²SIG Combibloc Systems GmbH, Linnich, 52442, Germany

³Von Hoerner & Sulger GmbH, Schwetzingen, 68723, Germany

⁴Institute of Bio and Nano Systems, Research Centre Juelich, Juelich, 52425, Germany

ABSTRACT

In this work, different set-ups as well as different transducer materials have been investigated in order to develop a hydrogen peroxide (H_2O_2) sensor for the gas phase. The sensor is based on a combined physical/chemical transduction mechanism and should be able to detect high H_2O_2 concentrations up to 10 Vol.%. Different sensor arrangements are presented that are based on a “three sensor” cell and a diffusion cell. As transducer materials manganese oxide and copper alloys have been investigated. For the reference part of the sensor set-up, Teflon and enamel have been tested as passivating material.

INTRODUCTION

Chemical- and bio-sensors are well established in detecting a multitude of chemical and/or biological parameters in liquids and gases. Nonetheless, especially with regard to practical and industrial applications, there is still a lack of reliable, long-term stable sensor devices. Industrial fields of food technology and biomedicine, e.g. the sterilisation of packages (food, beverages, drugs), requires fast, reliable and inexpensive aseptic methods. The sterilisation by hydrogen peroxide (H_2O_2) vapour offers one distinct advantage over other chemical methods, like gaseous formaldehyde, glutaraldehyde and ethylene oxide, namely its harmless decomposition products of H_2O and O_2 . On the other hand, in industrial applications, H_2O_2 is mixed with ambient air and heated up to more than 200 °C, yielding a gaseous H_2O_2 concentration varying between 1 and 10 Vol.%.

Generally, there exist different H_2O_2 detection principles such as potentiometric biosensors with receptor layers (e.g., enzyme), semiconductor gas sensors (e.g., DrägerSensor) or high-sophisticated infrared methods. However, all these methods cannot be adapted for industrial processes due to the necessary high temperature stability (>200 °C), the fast response time (<1 s) and the “high” H_2O_2 concentration during the sterilisation event. A further problem is the possible formation of stabiliser residuals (ingredient of liquid H_2O_2) that can negatively affect the sensor signal.

Therefore, in this work a novel H_2O_2 sensor is presented that takes benefit on a physical/chemical transduction mechanism. The sensor is based on a differential temperature-sensitive arrangement containing up to three sensor “spots”, identical in construction but different in their catalytic behaviour: One sensor spot possesses a specific catalytically active

material, whereas up to two sensor spots have been passivated as a reference. The H_2O_2 decomposes on the catalytically active site, whereas no decomposition should occur on the passivated sites. Due to the exothermic decomposition of H_2O_2 (enthalpy change: -98 kJ/mol), a temperature change is detected at the activated temperature sensor with respect to the passivated sensor spots. With this sensor set-up disturbing temperature effects, caused by changing flow conditions and gas compositions, are minimised. The selection of the active sensor site as well as the optimisation of the passive reference parts in this harsh ambient represent a distinct challenge. Various concepts in realising and fabricating this H_2O_2 gas-phase sensor will be discussed that are mainly differing in sensor layout, the used catalytically active material (e.g., manganese oxide, copper alloys), the method for passivating the reference elements (e.g., Teflon, enamel) and the positioning in a diffusion cell or into the sterilisation stream.

EXPERIMENT

Manganese oxide as catalyst for the decomposition of hydrogen peroxide has been deposited onto the steel cover of Pt100 sensors. For the preparation of $\gamma\text{-MnO}_2$, Mn_2O_7 and HMnO_4 have been prepared as described in [1,2]. After calcination (400°C), a concentration of 63,5% oxygen and 36,5% manganese has been achieved and proven by EDX yielding a ratio of MnO_2 and Mn_2O_3 of 1:1 [3]. The manganese layer showed a good adhesion onto the steel surface. In a further approach, metal alloy thermocouples have been used as catalytically active material. Since the thermocouples are e-beam-welded, the formation of mixtures of the oxide-forming metals is possible. An increased catalytic activity is claimed due to the formation of metal oxide composites as well as oxides of mixed valency cations [4,5]. As passivating materials for the reference elements of the sensor set-up, PTFE (Teflon) and enamel have been investigated.

For the development of the H_2O_2 sensor, a sterilisation equipment suitable for industrial packaging facilities has been used [6]. Three different sensor layouts, with minimum one reference sensor and one activated temperature sensor (where the H_2O_2 decomposes exothermically), have been tested under the same conditions (see also Fig. 1). Figure 1a represents the “three sensor” cell, where an activated sensor is placed between two reference sensors. This arrangement has been chosen for an assured detection of irregularities in the process gas stream and the activity or passivity of the temperature sensors, respectively. In Figure 1b, a “diffusion cell” set-up is shown with one reference sensor and one catalytically active sensor. In Figure 1c, the “diffusion cell” is placed within the gas stream.

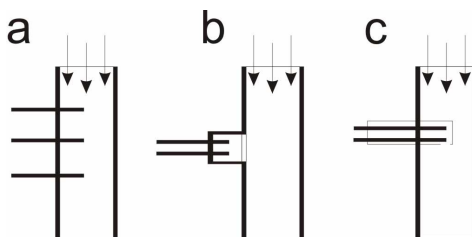


Figure 1. Different sensor layouts for the detection of H_2O_2 in the gas phase. “Three sensor” cell with two reference sensors (a), “diffusion cell” set-up outside of the gas stream (b), and “diffusion cell” set-up within the gas stream (c).

With these three set-ups different combinations of various transducers, like Pt100 and thermocouples and catalytically active materials as well as passivating materials have been characterised.

DISCUSSION

The first experimental set-up is based on the “three sensor” cell, where two steel-covered reference sensors have been placed below and above the H_2O_2 sensor (see Fig. 1a). The H_2O_2 sensor consists of a physico/chemically applied manganese oxide layer, on which the hydrogen peroxide decomposes resulting in an increased temperature. In Fig. 2, the temperature graphs of the three sensors are shown (left axis) as well as the corresponding dosage of water and hydrogen peroxide (right axis). For a better comparison, the graphs have been normalised at that time where no dosage of water or hydrogen peroxide occurs (see Fig. 2). Due to the increased heat capacity and conductivity with raising fluid concentration (water and/or hydrogen peroxide), the temperature of the lower reference sensor increases more than the temperature of the upper reference sensor.

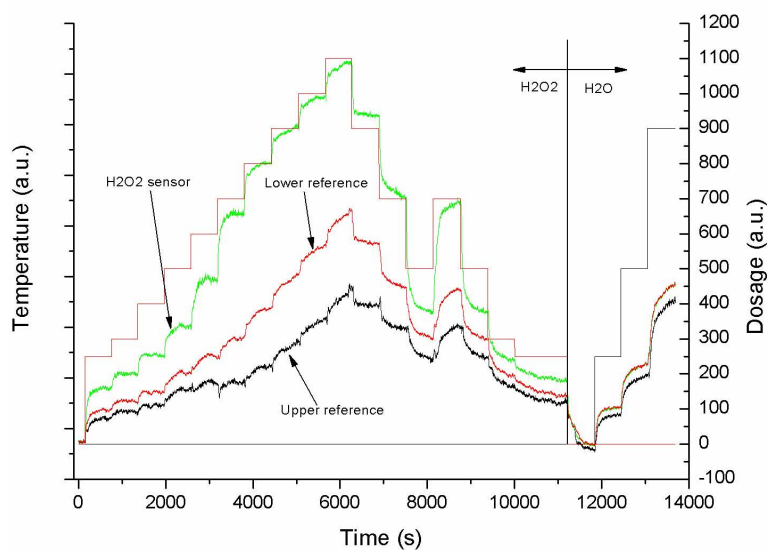


Figure 2. Measurement graphs performed within the “three sensor” cell during the dosage of different concentrations of hydrogen peroxide (0 – 11000 s) and water.

The signal difference of the two reference sensors at the same dosage of H_2O_2 and water (see e.g., 6290-6900 s, 13040-13700 s) is up to 4 °C. This can be explained due to the lower heat capacity and conductivity of H_2O_2 , when the current reference sensor is placed in a certain distance (several cm) far away from the catalytically active sensor. In contrast, the sensor signal (temperature change) of the manganese oxide-covered active sensor is at least by a factor of 5 higher. In addition, this experiment, however, underlines the necessity of an adequate, long-time

stable passivation material for the reference sensors, in order to guarantee a stable sensor behaviour.

The difference of the calculated and measured temperature, which indicates the produced heat of the H_2O_2 decomposition, is shown in Figure 3. As can be seen, there is a high temperature increase (of up to 18°C) in the presence of hydrogen peroxide and there is just a small temperature change (of about 0.3°C) due to the water dosage, which demonstrates the quantitative H_2O_2 sensitivity of the developed “three sensor” cell.

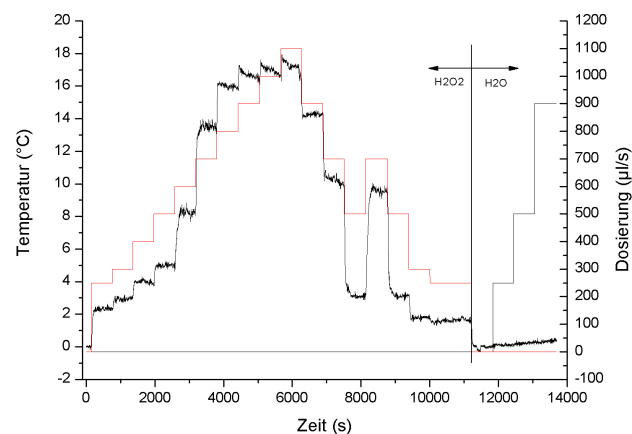


Figure 3. Temperature effect due to the decomposition of hydrogen peroxide at the active temperature sensor.

In Figure 4, the calibration plot obtained from Fig. 3, is depicted.

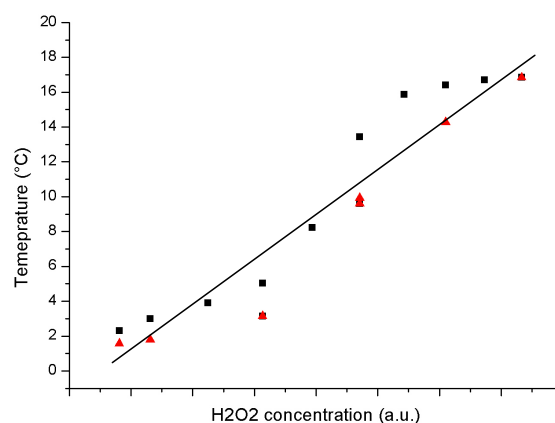


Figure 4. With the “three sensor” cell measured temperatures at the corresponding hydrogen peroxide concentrations.

The squares represent the upwards dosage of hydrogen peroxide (in Fig. 3 from 0 to 6260 s), whereas the triangles correspond to the downwards dosage from 6260 to 11200 s in Fig. 3. The overall sensitivity in this concentration region is about $2.7\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{Vol.}\%$. This value can be normalised to the geometrical area of the catalyst yielding a sensitivity of about $16\text{ mK}/\text{Vol.}\%*\text{mm}^2$.

In the second approach, the feasibility of a “diffusion cell” set-up has been investigated that should have distinct advantages over the “three sensor” cell shown before: Less stabiliser residues will stick on the active sensor surface (less occupancies of active sites) and less exposure of the passive materials to the harsh ambient.

Fig. 5 shows the resulting calibration curve with varying H_2O_2 concentrations. Due to the smaller amount of H_2O_2 diffusing into the cell and reaching the sensor surface, a smaller change of the sensor signal (temperature change) of $0.9\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{Vol.}\%$ ($12\text{ mK}/\text{Vol.}\%*\text{mm}^2$) can be observed.

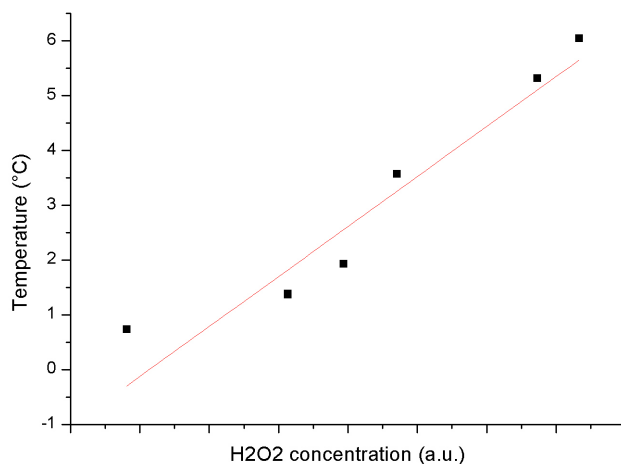


Figure 5. With the “diffusion cell” set-up measured temperatures at the corresponding hydrogen peroxide concentrations.

The results achieved by means of the “three sensor” cell and “diffusion cell” set-up, respectively, showed a clear dependence of the sensor signal on the applied H_2O_2 concentration. On the other hand, due to ageing effects of the reference sensors, the sensor signal has some drift behaviour in the long-term scale. Therefore, the reference elements should be passivated in an adequate way. Due to the high requirements on the passivating material, Teflon as well as enamel has been chosen. Preliminary measurements with an improved “diffusion cell” set-up (see Fig. 1c) including passivating materials have been performed. The measurement points at the corresponding temperatures as well as the calibration curves for the different passivation materials on top of the reference sensors are shown in Fig. 6. The sensitivity with $0.6\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{Vol.}\%$ for the enamel-passivated sensor and $0.4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{Vol.}\%$ for the Teflon-passivated sensor is similar to that in Fig. 5 for the non-passivated reference sensors. In addition, in case of this improved “diffusion cell” set-up the measurement spots are miniaturised by a factor of about 8, and as a catalytically active material, copper alloy has been used. Therefore, the resulting normalised

sensitivity is about 62 mK/Vol.%*mm² for the enamel-passivated set-up and about 41 mK/Vol.%*mm² for the Teflon-passivated sensor set-up.

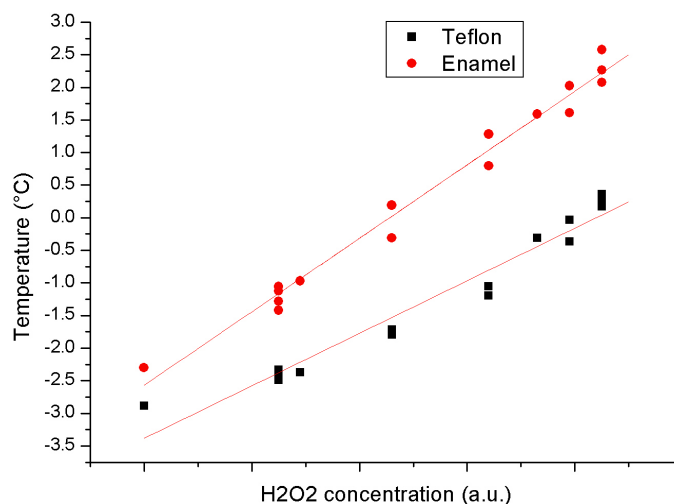


Figure 6. Hydrogen peroxide-dependent temperature change for the improved “diffusion cell” set-up with the passivated reference sensors.

CONCLUSIONS

Different sensor set-ups including catalytically active and passive materials have been developed for the realisation of a H₂O₂ sensor. The presented set-up showed a normalised sensitivity of up to 60 mK/Vol.%*mm². As passivating material, Teflon has been found to have a good long-time stability. The sensor should be constructed for industrial applications. Therefore, the production should be low-cost, the sensor should exhibit a long life-time, the measurement signal should be easy to read out, and there should be no cross-sensitivity towards humidity, flow-rate and temperature of the sterilising stream.

REFERENCES

1. O. Glemser, H. Schröder Z. Anorg. Chem. 271, 293 (1953).
2. L. Berg, J.A. Davidson, R.L. Nickelson, W.F. Nye, U.S. Patent No. 2782098 (29 April 1957).
3. J. Anderson, J. Chatt, A. Welch, Annual Reports in the Progress of Chemistry 43, 104 (1946).
4. J.R. Goldstein, A.C.C. Tseung, Journal of Catalysis 32, 452 (1974).
5. R.B. Fahim, M.I. Zaki, R.M. Gabr, Surface Technology 12, 317 (1981).
6. N. Näther, L.M. Juárez, R. Emmerich, J. Berger, P. Friedrich, M.J. Schöning, Sensors 6, 308 (2006).

C.5. *Sensors* (2006)

Näther, N.; Juarez, L.M.; Emmerich, R.; Berger, J.; Friedrich, P.; Schöning, M.J., Detection of hydrogen peroxide (H_2O_2) at exposed temperatures for industrial processes, *Sensors*, 6 (2006) 308-317.

Sensors **2004**, *4*, 156–162

sensors

ISSN 1424-8220

© 2005 by MDPI

<http://www.mdpi.net/sensors>

Detection of hydrogen peroxide (H₂O₂) at exposed temperatures for industrial processes

N. Näther^{1,2}, L.M. Juárez¹, R. Emmerich², J. Berger², P. Friedrich² and M.J. Schöning^{1,3,*}

¹University of Applied Sciences Aachen, Division Jülich, Laboratory for Chemical and Biosensors, Ginsterweg 1, 52428 Jülich, Germany

²SIG Combibloc Systems GmbH, Future Technology, Rurstr. 58, 52442 Linnich, Germany

³Institute of Thin Films and Interfaces, Research Centre Jülich GmbH, 52425 Jülich, Germany

* Author to whom correspondence should be addressed. Email: m.j.schoening@fz-juelich.de

Abstract: An H₂O₂ sensor for the application in industrial sterilisation processes has been developed. Therefore, an automated sterilisation equipment at laboratory scale has been constructed using parts from industrial sterilisation plants. A software has been developed for the control of the sterilisation equipment at laboratory scale. First measurements with the developed sensor set-up in the sterilisation equipment have been performed and the sensor has been additionally physically characterised by optical microscopy and SEM.

Keywords: Gas sensor, hydrogen peroxide, sterilisation, catalytic decomposition

Sensors **2004**, *4*, 156-162

Introduction

For the sterilisation of enclosures in which products, like food, medical equipment and drugs are handled or packaged, there exists a manifold of methods including superheated steam, dry heat, radiation, and aqueous and gaseous sterilants such as formaldehyde, glutaraldehyde and ethylene oxide. Due to some benefits, in the last years, the use of hydrogen peroxide vapour (HPV) as sterilant became more relevant [1,2]. Hydrogen peroxide (H_2O_2) spontaneously decomposes to the harmless products of water and oxygen unlike formaldehyde, glutaraldehyde and ethylene oxide, which pose hazards to the environment and operating personnel. Due to the effectivity in terms of antimicrobial activity and the environmental sound behaviour, the sterilisation with HPV is widely used in common aseptic packaging plants [3]. The advantage of HPV over H_2O_2 liquids is the cost-saving principle due to lower concentrations of H_2O_2 used by the HPV method. Therefore, the consumption of H_2O_2 by using the liquid method is about three times higher than applying the vapour method [4]. For the HPV sterilisation, the package or sterilisation good is placed under a continuously flowing vapour stream. The microbial kill rate depends on the time at which the package is placed under the stream, the H_2O_2 concentration, the temperature, the humidity and the massflow of the stream. In industrial processes, the retention time is fixed (< 1 s) and the parameters, like temperature (> 200 °C) and H_2O_2 concentration (1-15 Vol.%) are adjusted by using statistical methods with a set of control samples of the sterilisation good. It is perspicuous that a regulation of the sterilisation equipment with such an extensive method is not possible and the realisation of a low-cost H_2O_2 sensor for such rude conditions is essential.

Beside a series of electrochemical sensors for the liquid phase, like amperometric or potentiometric sensors, there are only a few concepts for measuring H_2O_2 in the gas phase. For the amperometric detection, a working electrode (Pt, Au, Pd, carbon fibre) has to be polarised on a potential of 0.7 to 0.8 V against a standard reference electrode [5-7]. The measured current flowing through the measurement chain is proportional to the H_2O_2 concentration. One drawback of this arrangement is the interference with those analytes, which are also electroactive in this potential range. For reducing such interference problems, the electrodes can be covered with additional membranes [7-9] and the electrodes themselves can be modified with different catalysts [10-12], or new materials for the working electrodes can be used [13]. The selectivity can also be improved by using biological catalysts, like catalase and horseradish-peroxidase. To solve the problem of measuring H_2O_2 in the gas phase, an additional layer has to be applied between the reference and working electrode. These membranes, like ion-carrier membranes, Nafion, poly-HEMA and solid-state electrolytes collect the analyte and work as supporting electrolyte [3, 14-17]. Different combinations of these concepts are suitable for low concentrations of H_2O_2 and especially, for low temperatures (room temperature) but not adequate for the given conditions in HPV sterilisation plants. Temperature-resistant methods are the testpaper method, UV-photolysis, photometry [18], colorimetry and the application of metal-oxide semiconductor-sensors. For the testpaper method, a paper is treated with a chemical, so that a colour change appears when the testpaper is in contact with H_2O_2 . This colour change can be detected with usual spectroscopic methods. The main disadvantage of such chemoinicators is the response time of the colour-changing process, which can be up to 12 min. [19], so that an on-line measurement is not

yet possible. The UV-photolysis, the photometry and colorimetry are representing cost-intensive methods, whereby the UV-photolysis is very unspecific. For this method, OH-radicals are generated by UV-light, which are then detected by fluorescence measurements. As one can see, all molecules whose dissociation energy is lower than that of H_2O_2 will be dissociated and may be detected. Due to the high costs of the measurement equipment, all these methods are not appropriate for an on-line detection of H_2O_2 in industrial processes. In contrast, metal-oxide gas sensors might be very useful for their usage as H_2O_2 sensor, since they have to be heated with an internal heater. On the other hand, they are very sensitive to humidity variations and have to be calibrated by performing measurements with all combinations of temperature, humidity and H_2O_2 concentrations that are possible within the sterilisation recipe. Additionally, a temperature compensation should be inserted [20-22]. All these methods exhibit possible methods for the measurement of H_2O_2 , but most of them have high restrictions with regard to the temperature used during HPV sterilisation, the required H_2O_2 concentration, selectivity and costs.

The aim of this work is to develop a new type of H_2O_2 sensor for the gas phase to perform on-line measurements under real-time conditions. Therefore, an automated sterilisation equipment at laboratory scale has been constructed in order to perform experiments with the developed new sensor type. The detection principle of the sensor takes benefit on the exothermic decomposition of H_2O_2 . While H_2O_2 decomposes to water and oxygen it leads to an enthalpy change of -98 kJ/mol , which should be measured quantitatively by the sensor device.

Experimental

Sterilisation equipment

In order to perform sensor tests under conditions, like in industrial processes, the sterilisation equipment at laboratory scale has to be similar to those in industrial packaging plants. In addition, equivalent parts for the simulation of failures in the sterilisation process have to be included. The block diagram of the sterilisation equipment is shown in Fig. 1.

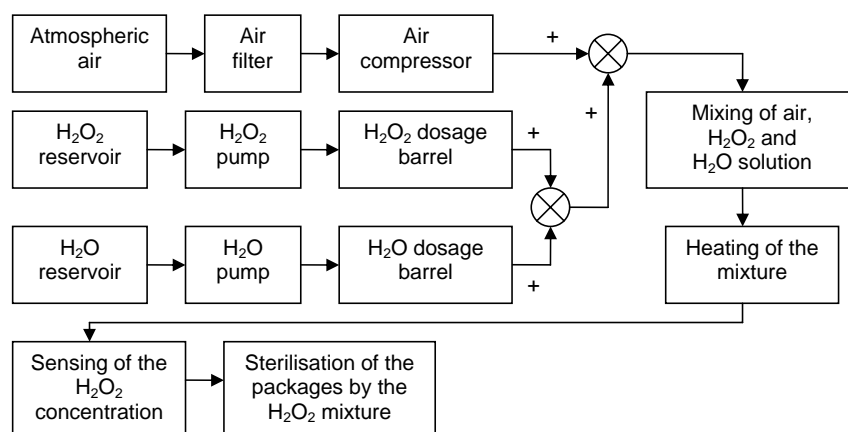


Figure 1: Block diagram and principle of the sterilisation equipment.

Sensors **2004**, *4*, 156-162

As sterilant, 35% H_2O_2 solution (stabilised) is used, which is feed through a dosage barrel into the carrier stream (air) and then, the aerosol is heated up to $> 200^\circ\text{C}$, so that the whole mixture is in the gaseous phase. This sterilisation gas is then, feed in a distributor, where the gas is flowing through several sterilisation pipes under which the sterilisation good can be placed. In the case of testing the sensor, an additional exhaust is positioned under the sterilisation pipes. As already mentioned before, for the simulation of failures, different water concentrations can be additionally added, and the massflow and the temperature of the gas can be varied. To control the sterilisation equipment, a software tool has been developed that allows to operate up to eight analogue channels, where the data can be read out and the equipment can be adjusted to defined input values.

Fig. 2 shows a photograph of the user interface of the realised software tool. At the left side, the parameters of the DAQ (Data Acquisition) card can be changed and the data can be stored; moreover, the parameters of the spreadsheet file can be prompted. At the right side, the analogue input channels can be chosen and named, and the counter output for the dosage barrels can be chosen. In the upper part of the user interface, the dosage barrels can be switched on and off and the concentration of added H_2O_2 solution or water in $\mu\text{l/s}$ can be adjusted by a list or by the user's input. To control the dosage barrels for the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ mixture, a frequency is feed through an optocoupler to the sterilisation equipment. The frequency is proportional to the current $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ content and therefore, to the concentration in the sterilisation pipe; the frequency is fixed by the 20 MHz onboard clock of the DAQ card.

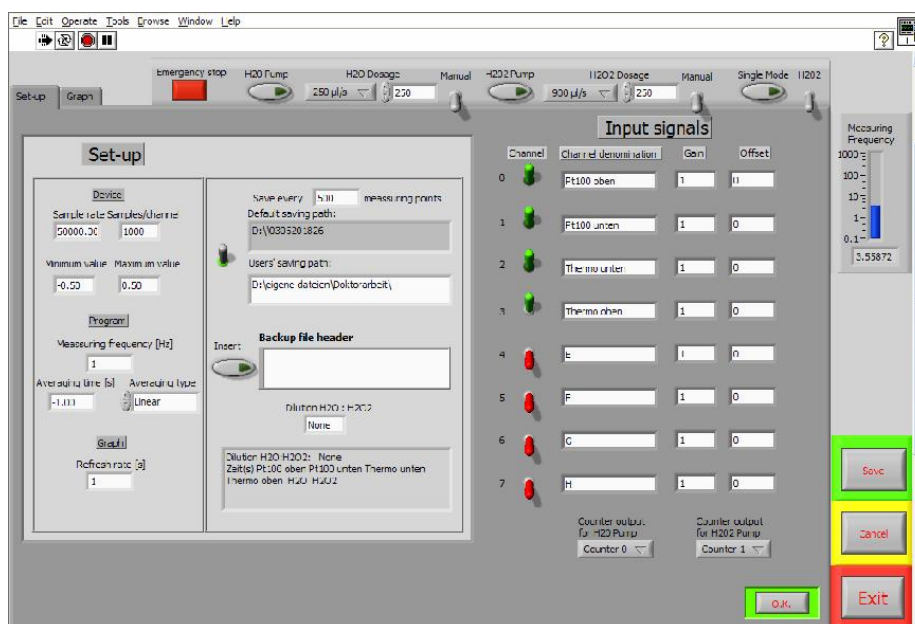


Figure 2: User interface of the developed software.

The dosage barrels, the heater and the distributor are identical to those used in industrial packaging plants; they are made of stainless steel. To apply the sensors to the sterilisation pipes (where the H_2O_2 concentration is of interest), home-made adaptors have been constructed to fix different types of

Sensors **2004**, *4*, 156-162

sensors into the pipes. Additionally, measuring cells which can optionally work as diffusion cells can be applied. With this set-up it is possible to vary the H_2O_2 concentrations from 0 Vol.% up to 20 Vol.% with different concentrations of water, and with varying temperatures and flow rates.

Sensor set-up

As sensor set-up, an array of temperature-sensitive PT100 thermistors or thermocouples have been chosen as transducer materials. Ideally, these stainless steel-covered temperature sensors possess no catalytic activity by themselves. Due to the contamination with dust particles or undesired corrosion, it is necessary to clean and passivate the steel; this has been done by rinsing them in liquid H_2SO_4 and then, placing them in H_2O_2 solution. To realise a H_2O_2 -sensitive temperature sensor, the thermistor and thermocouple, respectively, are covered with a catalytically active layer (with a defined activity) that has been fabricated by heating the transducer structure up to 400 °C and then, putting a droplet of HMnO_4 on its surface. By placing the transducer structure for 2 hours at 450 °C in an oven, a layer of $\text{Mn}_x\text{O}_{x+1}$ is grown. After the baking process, the resulting sensor has been washed in 35% H_2O_2 solution and then, been wiped with a tissue. With this cleaning process, redundant grains will be removed from the sensor surface. In Fig. 3, an array of temperature sensors is depicted. Here, the upper and the lower sensor are representing reference sensors that are placed in measuring cells. In the middle part, the H_2O_2 -sensitive temperature-sensor device is fixed with a pipe clamp.

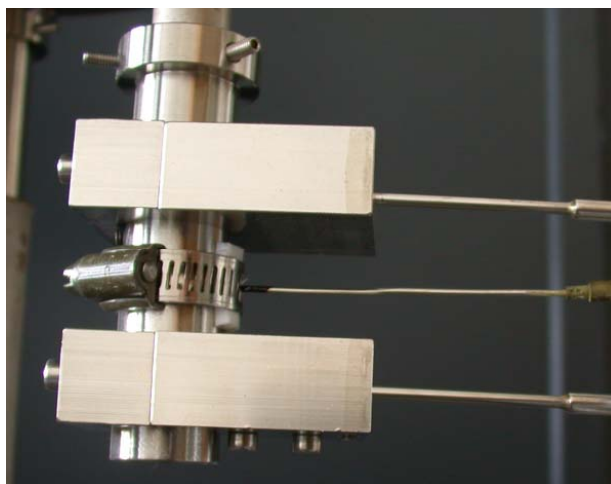


Figure 3: Array of three temperature sensors in measuring cells which can optionally used as diffusion cell.

Fabricated H_2O_2 sensor

The H_2O_2 -sensitive temperature sensor has been physically characterised by optical microscopy and by SEM (scanning electron microscopy). Fig. 4 exemplarily shows a photograph of an H_2O_2 -sensitive thermocouple. The length of the steel-covered thermocouple is 120 mm and the catalytic layer covers about 1/3 of the sensor surface on the left side.

Sensors **2004**, *4*, 156-162



Figure 4: Photograph of the H_2O_2 -sensitive temperature sensor.

Fig. 5 presents a corresponding SEM image of the developed H_2O_2 sensor. It can be seen that the surface is grainy without any porosity. The SEM investigations could validate that the catalytically active layer has a thickness of about $0.4\ \mu\text{m}$ and the composition is about 50% MnO_2 and 50% Mn_2O_3 (analysed by EDX (energy dispersive X-ray) investigations). Such a composition yields a high catalytic activity, which is advantageous in terms of the decomposition of the H_2O_2 on the surface during the redox-active process.

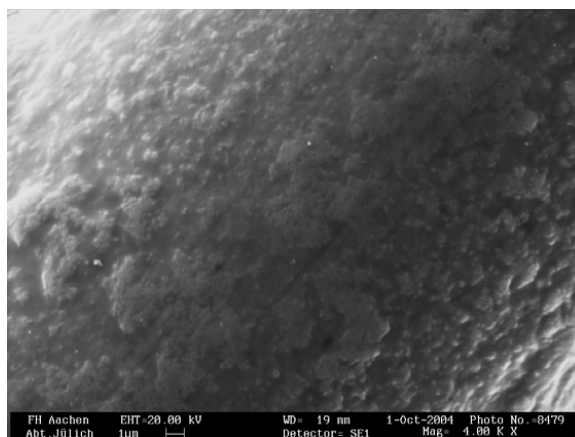


Figure 5: SEM image of the sensor surface with a magnification of 4000.

H_2O_2 measurement with the sensor array

Preliminary measurements have been realised with a differential set-up of two reference temperature sensors together with one H_2O_2 -sensitive temperature sensor. The investigations have been performed in the developed automated sterilisation equipment at laboratory scale. A constant air flow of $10\ \text{Nm}^3/\text{h}$ (standard cubic metre per hour) has been chosen with a gas temperature of about $270\ ^\circ\text{C}$ and different dosages of H_2O_2 concentrations. In Fig. 6, a typical measurement cycle with the differential set-up is given: In the beginning of the measurement cycle (0-5000 s) there was just an air flow and the heater of the automated sterilisation equipment has been switched on. After 5000 s, the system seems to be in equilibrium and the gas stream is heated to a temperature of $173.5\ ^\circ\text{C}$ at the outlet of the sterilisation pipe. After 9250 s, a dosage of $250\ \mu\text{l/s}$ H_2O_2 solution ($\sim 2.5\ \text{Vol.}\%$) has been feed to the constant air stream. The temperature signal of all three sensors immediately arises at this moment. This behaviour can be explained due to the thermal conductivity of H_2O_2 and water in the gas stream (in the case of the reference temperature sensors) as well as due to the additional decomposition of H_2O_2 in the case of the catalytically active H_2O_2 sensor. Further dosages of H_2O_2 content have been

Sensors **2004**, *4*, 156-162

added after 11417 s (500 $\mu\text{l/s}$ H_2O_2), 14252 s (450 $\mu\text{l/s}$ H_2O_2) and 16066 s (500 $\mu\text{l/s}$ H_2O_2); after 19014 s, the dosage profile has been switched off. As can be seen from the diagram, an increase in the H_2O_2 concentration is accompanied by a raise in the sensor signal within the differential measurement set-up for both the reference sensors and the H_2O_2 sensor. The higher the H_2O_2 content, the higher the temperature change due to the (catalytically induced) heating effect.

In Fig. 7, the normalised temperature signals of Fig. 6 are presented. The normalisation has been carried out when the system is in equilibrium at the beginning of the measurement cycle, where no H_2O_2 is dosed. Equilibrium conditions have been achieved after a time period of 9000 s, where all temperature signals (reference sensors, H_2O_2 sensor) are shifted to a temperature of 173.5 $^\circ\text{C}$. When the varying H_2O_2 content is dosed, the temperature step of the two reference sensors is nearly equal.

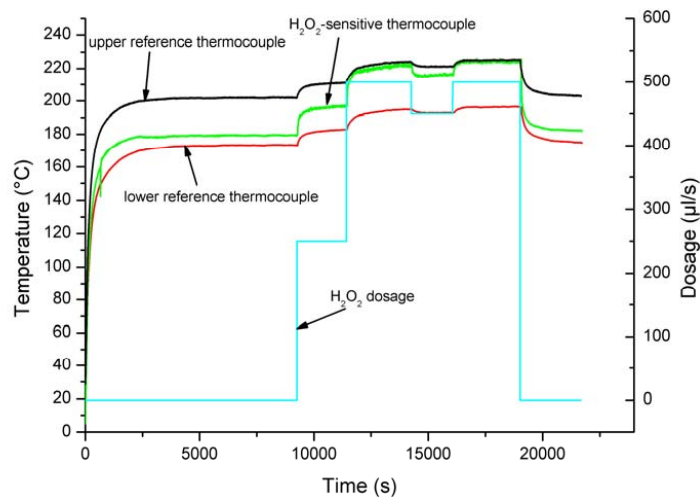


Figure 6: H_2O_2 detection with the differential measurement set-up.

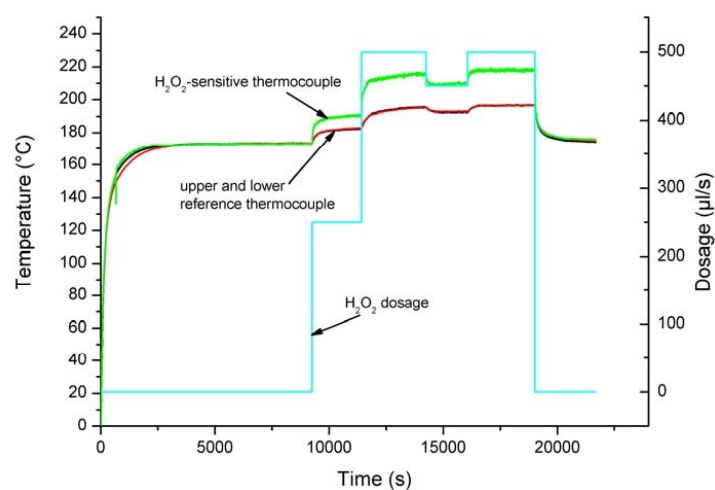


Figure 7: Normalised temperature signal of all sensors.

Sensors **2004**, *4*, 156-162

The temperature increase of both reference sensors from air to a dosage of 500 $\mu\text{l/s}$ H_2O_2 solution is about 21.7 $^\circ\text{C}$. In contrast, the increase of the H_2O_2 -sensitive temperature sensor is about 42.4 $^\circ\text{C}$, which can be explained due to the additional catalytic decomposition of H_2O_2 on the sensor surface.

In Fig. 8, the difference of the normalised H_2O_2 -sensitive temperature-sensor signal (obtained from Fig. 7) and the reference signal has been evaluated. The diagram clearly demonstrates the response of the H_2O_2 sensor in the presence of H_2O_2 in the sterilisation process with regard to the reference sensor. Between a dosage of 0 and 500 $\mu\text{l/s}$ H_2O_2 , which is equal to a concentration of about 5 Vol.%, the resulting sensor signal increases for about 21.5 $^\circ\text{C}$. There is a nearly linear dependence of the sensor signal with an average sensitivity of about 4 $^\circ\text{C}/\text{Vol.}\% \text{H}_2\text{O}_2$.

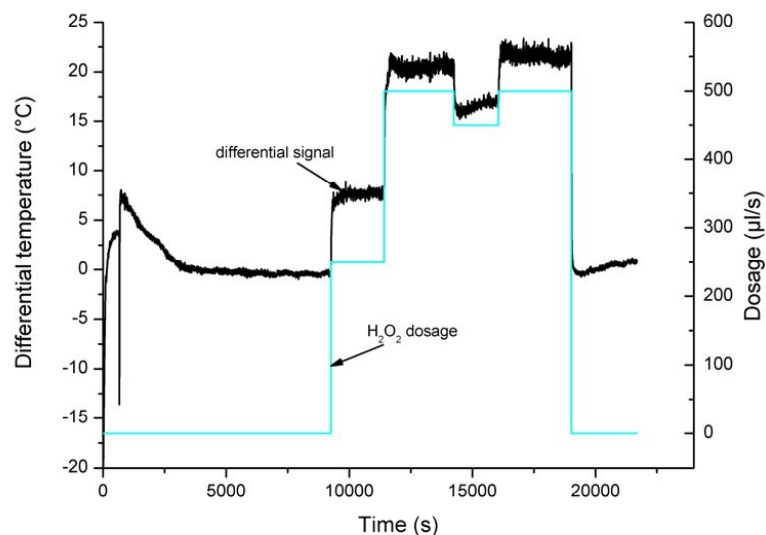


Figure 8: Difference signal of the normalised temperature of one reference sensor and the H_2O_2 -sensitive temperature sensor.

Summary and conclusions

An H_2O_2 sensor set-up at laboratory scale for industrial sterilisation processes has been developed, which fulfils the following requirements:

- low-cost fabrication process of sensors,
- temperature-resistant behaviour ($< 300\text{ }^\circ\text{C}$),
- stable sensor signals at H_2O_2 concentrations of up to 10 Vol.%,
- no cross-sensitivity towards humidity, massflow, etc., and
- low response time.

The H_2O_2 sensor, which basically consists of a steel-covered temperature sensor with an additional catalytic $\text{Mn}_x\text{O}_{x+1}$ layer has a sensitivity of about 4 $^\circ\text{C}/\text{Vol.}\% \text{H}_2\text{O}_2$. Due to the differential sensor set-

Sensors **2004**, *4*, 156-162

up including additional reference sensors, the resulting sensor signal is not affected by changes in the heat conductivity of the gas stream. With respect to practical applications in industrial processes, the differential sensor set-up has been integrated to an automated sterilisation equipment. The main parts of the laboratory scale equipment, like dosage barrels, heater, distributor and sterilisation pipe are identical to those used in industrial sterilisation and packaging plants. The equipment is software-controlled, so that different concentrations of H₂O₂ can be adjusted. Further investigations will cover the long-term behaviour of the developed sensor set-up in harsh industrial environments as well as the characterisation of alternative temperature-sensitive transducer structures and material compositions.

Acknowledgement

The authors greatly thank H. Dören and his team for the SEM images and the support for the analysis of the EDX investigations.

References

1. Klapes, N.A.; Vesley, D. Vapor-Phase Hydrogen-Peroxide as a Surface Decontaminant and Sterilant. *Applied and Enviro. Microbiology* **1990**, *56*, 503.
2. Webb, B.C. A Validated Calibration Method for Hydrogen Peroxide Vapour Sensors. *Journal of Pharmaceutical Science & Technology* **2001**, *55*, 49.
3. Toniolo, R.; Geatti, P.; Bontempelli, G.; Schiavon, G. Amperometric monitoring of hydrogen peroxide in workplace atmospheres by electrodes supported on ion-exchange membranes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2001**, 514, 123.
4. Engelhardt, P.; Hüner, J.; Kulozik, U. Shelf Life Extension of Dairy Products through the Optimisation of the Inactivation of Microorganisms in Foodstuff and on Packaging Material Surfaces. *Summary of research project*, **2004**, AiF-FV 13202 N.
5. Hall, S.B.; Khudaish, E.A.; Hart, A.L. Electrochemical oxidation of hydrogen peroxide at platinum electrodes. Part I. An adsorption-controlled mechanism. *Electrochim. Acta*, **1998**, *43*, 579.
6. Hall, S.B.; Khudaish, E.A.; Hart, A.L. Electrochemical oxidation of hydrogen peroxide at platinum electrodes. Part II: effect of potential. *Electrochim. Acta*, **1998**, *43*, 2015.
7. Meyer, H.; Drewer, H.; Gründig, B.; Cammann, K. Two-Dimensional Imaging of O₂, H₂O₂, and Glucose Distributions by an Array of 400 Individually Addressable Microelectrodes. *Anal. Chem.*, **1995**, *67*, 1164.
8. Schwake, A.; Ross, B.; Cammann, K. Chrono amperometric determination of hydrogen peroxide in swimming pool water using an ultramicroelectrode array. *Sens. Actuators B*, **1998**, *46*, 242.
9. Patent Application WO 99/53301.
10. Janasek, D.; Vastarella, W.; Spohn, U.; Teuscher, N.; Heilmann, A. Ruthenium/rhodium modified gold electrodes for the amperometric detection of hydrogen peroxide at low potentials. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2002**, *374*, 1267.
11. Eftekhari, A. Aluminum electrode modified with manganese hexacyanoferrate as a chemical sensor for hydrogen peroxide. *Talanta*, **2001**, *55*, 395.

Sensors **2004**, *4*, 156-162

12. Zheng, X.; Guo, Z. Potentiometric determination of hydrogen peroxide at MnO₂-doped carbon paste electrode, *Talanta*, **2000**, 50, 1157.
13. US Patent 5518591.
14. Huang, H.; Dasgupta, P.K.; Genfa, Z. A Pulse Amperometric Sensor for the Measurement of Atmospheric Hydrogen Peroxide, *Anal. Chem.*, **1996**, 68, 2062.
15. Huang, H.; Dasgupta, P.K. Renewable liquid film-based electrochemical sensor for gaseous hydroperoxides, *Talanta*, **1997**, 44, 605.
16. DE 19924856 A1.
17. Holmstrom, S.D.; Cox, J.A. Solid-State Voltammetric Determination of Gaseous Hydrogen Peroxide Using Nanostructured Silica as the Electrolyte, *Electroanalysis*, **1998**, 10, 597.
18. Corveleyn, S.; Vandenbossche, G.M.R.; Remon, J.P. Near-infrared (NIR) monitoring of H₂O₂ vapor concentration during vapor hydrogen peroxide (VHP) sterilisation, *Pharmaceutical Research*, **1997**, 14, 294.
19. Ostrovskaya, V.M.; Zolotov, Y.A.; Davydov, A.V. Test Determination of Hydrogen Peroxide with Reagent Indicator Strips, *J. Anal. Chem.*, **1999**, 54, 764.
20. DE 19855120 A1.
21. US Patent 5608156.
22. Taizo, I.; Sinichi, A.; Kawamura, K. Application of a Newly Developed Hydrogen Peroxide Vapor Phase Sensor to HPV Sterilizer, *J. Pharmaceutical Sci. Technol.*, **1998**, 52, 13.

C.6. *Lecturer Notes of the ICB Seminars (2006)*

Näther, N.; Poghosian, A.; Platen, J.; Yoshinobu, T.; Koudelka-Hep, M.; Schöning, M.J., Multi-parameter sensing of both physical and (bio-)chemical quantities using the same transducer principle, in: M. Mascini, W. Torbicz (ed.) *Lecturer Notes of the ICB Seminars*, MCB, 2006, Warsaw, 172-181.

**Multi-parameter sensing of both physical and (bio-)chemical quantities
using the same transducer principle**

N. Näther¹, A. Poghosian^{1,2}, J. Platen¹, T. Yoshinobu³, M. Koudelka-Hep⁴, M.J. Schöning^{1,2}

¹*University of Applied Sciences Aachen, Campus Jülich, Laboratory for Chemical Sensors and Biosensors, Ginsterweg 1, D-52428 Jülich, Germany*

²*Research Centre Jülich GmbH, Institute of Thin Films and Interfaces, D-52425 Jülich, Germany*

³*Tohoku University, Aramaki Aza Aoba 6-6-05, Aoba-ku, sendai, Miyagi 980-8579, Japan*

⁴*University of Neuchâtel, Institute of Microtechnology, Rue Jaques Droz 1, 2007 Neuchâtel, Switzerland*

Abstract

A multi-parameter sensor system on the basis of a field-effect platform has been realised by using the same transducer principle. As sensors ISFETs (ion-sensitive field-effect transistor), EIS (electrolyte-insulator-semiconductor) and LAPS (light-addressable potentiometric sensor) devices have been applied. Two different concepts have been used to integrate the field-effect sensors into a flow-through cell. A modular concept has been used to develop an ISFET-based multi-parameter system for the detection of eight (bio-)chemical and physical quantities. In a second approach, a capacitive EIS sensor and LAPS have been integrated into a micromachined flow-through cell fabricated by combining Si and SU-8 technology. With the realised devices different physical and (bio-)chemical parameters have been investigated simultaneously.

Keywords: Multi-parameter detection, physical sensor, (bio-)chemical sensor, SU-8 technique, ISFET, EIS, LAPS.

1. Introduction

In multi-parameter analysis systems besides the (bio-)chemical parameters it is often necessary to also measure some of the physical parameters of the liquid, like temperature, flow rate, flow direction, liquid level, etc. Since the design, transducer principle and measuring set-up of (bio-)chemical sensors usually differ from that of physical sensors, such a system will include a more complicated technology, sophisticated measuring apparatus and high production costs. To overcome these drawbacks, recently, we have suggested and realised a novel approach for multi-parameter detection, in which the same field-effect (bio-)chemical sensor, namely the ISFET (ion-sensitive field-effect transistor) also serves as a physical sensor [1]. Consequently, the number of detectable physical and/or (bio-) chemical parameters can be significantly higher than the number of sensors present in the system; such a system is called „high order“ system. In further works, this approach has been extended to a capacitive EIS (electrolyte-insulator-semiconductor) and a LAPS (light-addressable potentiometric sensor).

The present work summarises current research activities of our group in the field of multi-parameter detection.

2. Modular platform for an ISFET-based multi-parameter detection system

Two set-ups have been designed to integrate the field-effect sensors into a flow-through cell. In a first approach, a hybrid-modular concept (see Fig. 1) has been applied to develop an ISFET-based system for the detection of three (bio-)chemical (pH, K^+ and penicillin concentrations) and five physical quantities (temperature, flow velocity, flow direction, diffusion coefficient of ions and liquid level). The multi-parameter detection is achieved by means of different sensor arrangements and/or different working modes (Fig. 1 (A)). In this set-up only four ISFET structures have been used to detect eight quantities. Each sensing module consists of two ISFETs and an ion generator placed on a printed circuit board (PCB) (Fig. 1 (B)). Such a multi-parameter sensor module is flexible, easy exchangeable and cost-effective.

The ISFETs were n-channel devices with a pH-sensitive Ta_2O_5 layer (ca. 80 nm thick), which

also serves as a passivation layer. The Ta_2O_5 layer has been realised by thermal oxidation of a 40 nm thick sputtered Ta layer. For experimental details see, e.g. [1-4]. The ISFET sensing module and a miniaturised reference electrode have been integrated in the home-made plexiglass flow-through cell (Fig. 1C) and then, the module has been characterised in different sensor configurations under both static and flow-through conditions.

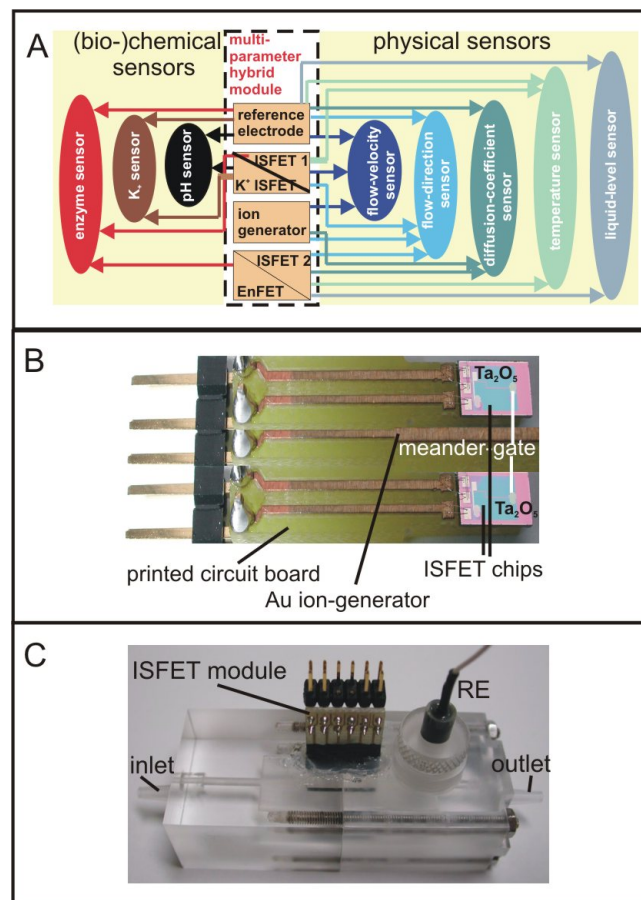


Fig. 1: Concept of multi-parameter detection system using a (bio-)chemical sensor (ISFET) as physical sensor (A), a sensing module consisting of two ISFET structures and an ion generator (B), and a home-made plexiglass flow-through cell with an integrated ISFET-based sensing module and miniaturised reference electrode (RE) (C).

3. EIS and LAPS platform

In a second approach, capacitive EIS and/or LAPS structures have been integrated on wafer level in a microfluidic channel as an integral part of a completely micromachined flow-through cell (see Fig. 2). Microcells with eight different sensor and/or flow-through channel layouts have been designed for different applications. Some of the layouts also include additional thin-film metal electrodes, which serve as electrodes for the amperometric measurements or as an ion generator for flow-velocity and flow-direction measurements using the integrated EIS or LAPS devices. Experimental details for preparation are given elsewhere (see e.g., [5-6]).

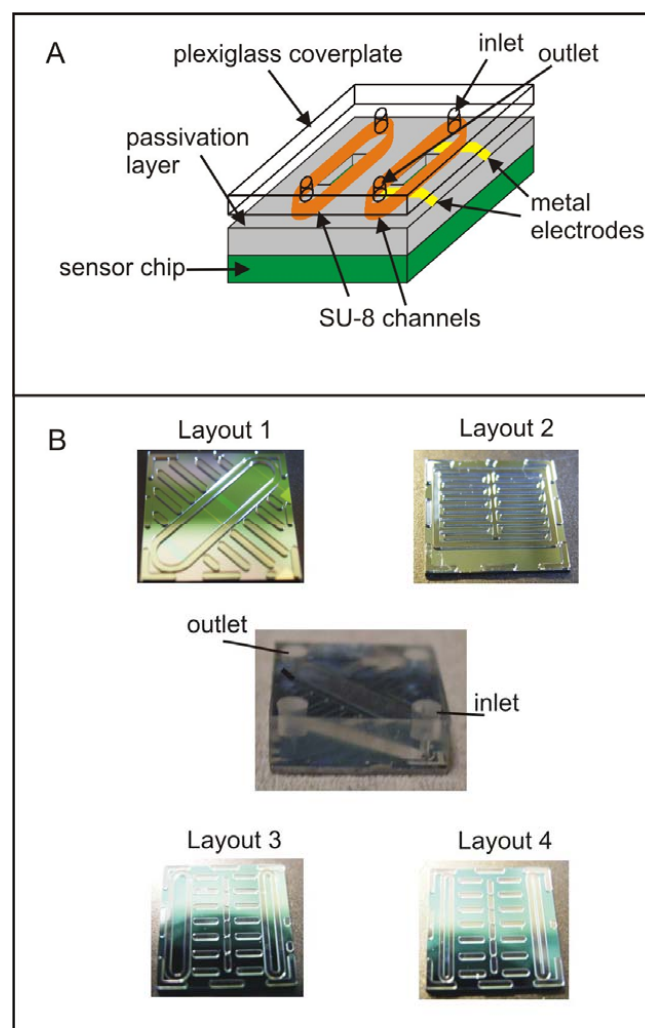


Fig. 2: Schematic (A) and four different layouts (B) of the micromachined flow-through cell with an integrated field-effect sensor fabricated by combining Si and SU-8 technologies.

The devices have been also designed for a possible multi-parameter detection. Measurable parameters are temperature, flow velocity, flow direction, diffusion coefficient, pH and penicillin concentration.

After fabrication of the EIS/LAPS structure consisting of p-Si/SiO₂/Ta₂O₅ and an Al rear-side contact, the microcell is built up on top of the respective sensor structure (Fig. 2 (A)). When required, in a first step a SU-8 passivation layer is deposited on top of the sensor structure, to cover the sensor chip with defined openings for the later channel geometry. Additionally, Au electrodes for a possible ion generation can be applied on top of the passivation layer. For layout 1 in Fig. 2 (B) such a set-up has been chosen: The openings in the passivation layer as well as the electrodes with the corresponding contact pads are placed in the diagonal channel. For all layouts, on top of the passivation layer or directly on the sensor surface the channels have been defined by means of SU-8 technique. The channels have been covered with plexiglass plates with drilled holes for inlet and outlet. The coverplates have been fixed with a photosensitive glue. In the middle of Fig. 2 (B), an already assembled microcell is presented. The devices can be used in both the EIS set-up and the LAPS set-up.

4. Flow-velocity and flow-direction measurements with pH-sensitive field-effect devices

Fig. 3 shows the functional principle of an ISFET-based “time-of-flight”-type flow-velocity and flow-direction sensor using the in-situ electrochemical generation of H⁺- or OH⁻-ions (see Fig. 3 (A)), and an example of the simultaneous detection of both the flow velocity and the flow direction with an upstream- and downstream-placed pH-sensitive device (Fig. 3 (B)) [7-10]. In this experiment, the H⁺-ion pulse was generated by means of an Au ion-generator placed between the two ISFETs. After being produced, the H⁺ ions will be transported to the downstream placed ISFET2 by convection and are detected there. As a result, the downstream placed ISFET2 shows the typical peaks (from this curve the flow velocity has been determined using the time difference (“time-of-flight”) between the ion generation and the signal maximum of ISFET2), while for the upstream placed ISFET1 practically no change in the output signal has been observed.

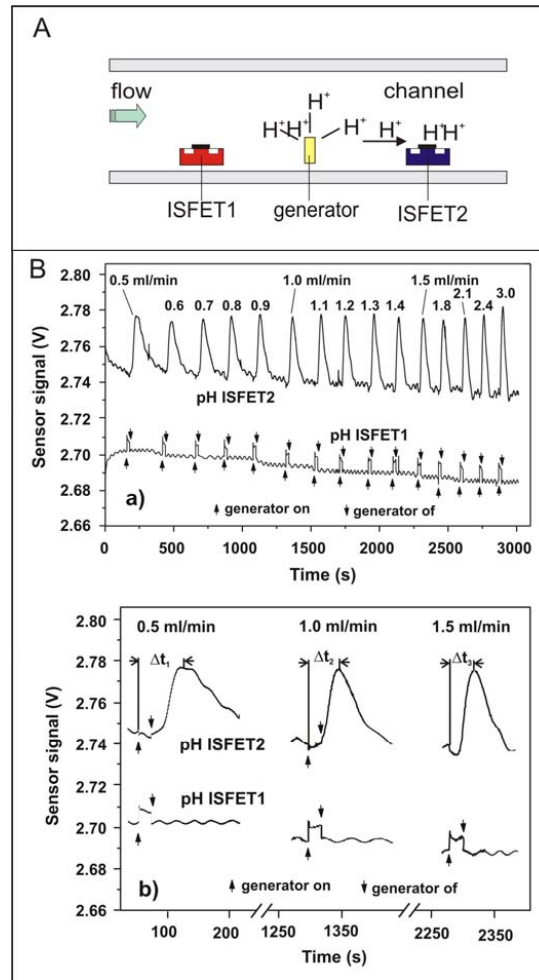


Fig. 3: Functional principle of an ISFET-based “time-of-flight”-type flow-velocity and flow-direction sensor using the in-situ electrochemical generation of H^+ - or OH^- -ions (A), and example of the simultaneous detection of both the flow velocity and the flow direction with an upstream- and downstream-placed pH-sensitive device (B). The arrows mark the time of the beginning and the end of ion generation.

5. Liquid-level measurements

Usually, pH-ISFETs are used while the whole gate region is covered with the test analyte.

The drain current is then, determined by the channel width. In the case of the developed liquid-level sensor just a part of the gate region is covered with solution and the corresponding drain current is therefore, directly depending on the liquid level (see Fig. 4).

In Fig. 4 (A), the schematic of the ISFET-based liquid-level sensor is presented. The change of the drain current with changing liquid levels is shown in Fig. 4 (B). Here, the liquid level was increased from h_4 to h_0 ; at $h_0=W$, the whole gate region is covered with the test sample.

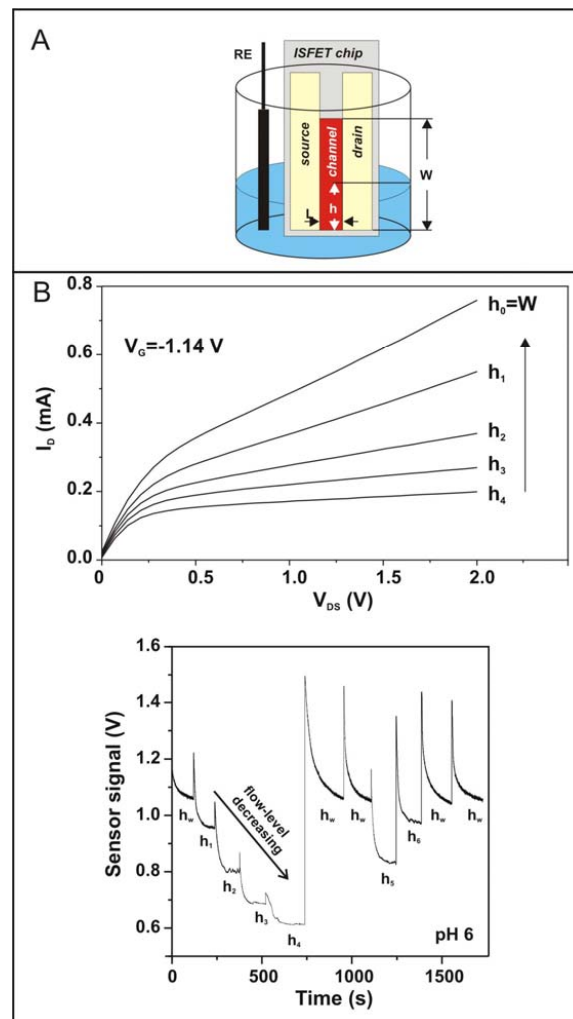


Fig. 4: Principle of the liquid-level sensor (A), and measurement results at five different heights that have been arbitrarily chosen (B).

6. pH and penicillin measurements

pH and penicillin measurements with the developed multi-parameter detection devices have been performed under static and flow-through conditions. The microcells with an integrated field-effect sensor have also been tested in FIA (flow-injection analysis) mode using the capacitive EIS configuration as well as for potentiometric imaging of a solution inside a microfluidic device using the LAPS configuration. In Fig. 5 (A), a typical pH measurement in FIA mode with an EIS sensor is shown.

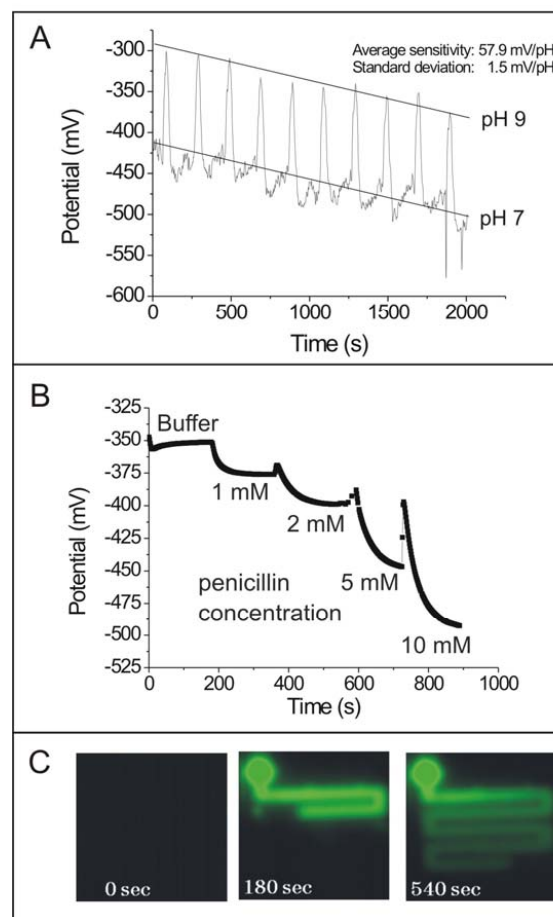


Fig. 5: pH measurement in FIA mode (A) and penicillin-concentration measurement (B). Visualisation

of the photo current in a LAPS configuration by changing the pH solution (C).

The averaged pH sensitivity evaluated from the FIA measurements is about 57.9 mV/pH with a standard deviation of 1.5 mV/pH. A baseline drift for both concentrations can be observed, which might be caused by the large distance between the EIS sensor chip and the Ag/AgCl reference electrode (placed in the waste container). The drift in the sensor signal, however, is not such critical, since only concentration-dependent differences in the sensor signal (peak maxima) will be evaluated in the FIA analysis.

In Fig. 5 (B), a response of a penicillin-sensitive EIS sensor at different penicillin concentrations is presented. In this experiment, the enzyme penicillinase (*Bacillus cereus* from Sigma; 1650 U/mg) has been adsorptively immobilised on top of the pH-sensitive Ta₂O₅ surface. The sensor possesses a sensitivity of about 120 mV/dec in the linear concentration range from 0.1 to 5 mM penicillin G, that is in good correspondence with values described in the literature.

The potentiometric imaging of a solution inside the meander-like channel by means of the LAPS device can be exemplarily seen in Fig. 5 (C). Here, a test solution of a different pH value than the solution in the channel was injected into the channel by a syringe. The colour change represents the visualisation of the photo-current change of the scanning LAPS device.

7. Summary and outlook

In this work, three multi-parameter sensor systems based on a field-effect platform have been realised with different sensor types and cell set-ups. A modular concept using ISFETs and a plexiglass flow-through cell as well as an integrated micromachined set-up using Si and SU-8 techniques including EIS and LAPS devices has been investigated. With the realised approaches more parameters have been measured than sensors used, namely:

- flow velocity,
- flow direction,
- liquid level,
- temperature,
- diffusion coefficient,
- pH and ion concentration,

- and penicillin concentration.

Current work is dealing with the integration of field-effect sensors with nano-fluidic-type channel structures. Those nanostructures have been recently introduced by suggesting a new method that is based on conventional photolithography combined with a layer-expansion technique [11]. Fig. 6 (A) demonstrates two examples of nanostructures after photolithographical patterning before and after oxidation (i.e., layer-expansion technique, in this case from Ta to Ta_2O_5), respectively. A pattern-size reduction by a factor of up to 12 can be achieved.

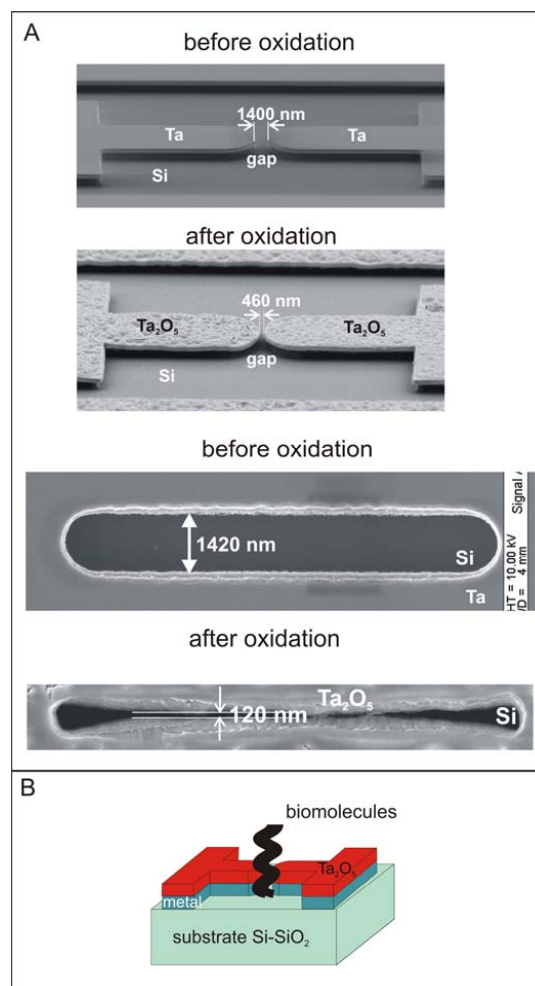


Fig. 6: Different nanostructures fabricated by conventional photolithography and subsequent layer-

expansion technique (A), and possible application as nano-biosensor (B).

As schematically shown in Fig. 6 (B), these preliminary results open the possibility to develop nano-biosensors in future experiments, e.g. on the basis of DNA field-effect structures [12].

Acknowledgements

The authors gratefully thank the *Ministerium für Innovation, Wissenschaft, Forschung und Technologie des Landes Nordrhein-Westfalen* for partial financial support.

References

- [1] A. Poghossian, J.W. Schultze, M.J. Schöning, *Sens. Actuators B* **2003**, 91, 83.
- [2] A. Poghossian, A. Baade, H. Emons, M.J. Schöning, *Sens. Actuators B* **2001**, 76, 634.
- [3] P. Gimmel, B. Gompf, D. Schmeisser, H.D. Wiemhöfer, W. Göpel, M. Klein, *Sens. Actuators B* **1989**, 17, 195.
- [4] D.-H. Kwon, B.-W. Cho, C.-S. Kim, B.-K. Sohn, *Sens. Actuators B* **1996**, 34, 441.
- [5] N. Näther, D. Rolka, A. Poghossian, M. Koudelka-Hep, M.J. Schöning, *Electrochimica Acta* **2005**, 51(5), 924.
- [6] M.J. Schöning, N. Näther, V. Auger, A. Poghossian, M. Koudelka-Hep, *Sens. Actuators B* **2005**, 108, 986.
- [7] A. Poghossian, L. Berndsen, H. Lüth, M.J. Schöning, *Proc. SPIE* **2001**, 4560, 19.
- [8] A. Poghossian, L. Berndsen, M.J. Schöning, *Sens. Actuators B* **2003**, 95, 384.
- [9] A. Poghossian, T. Yoshinobu, M.J. Schöning, *Sensors* **2003**, 3, 202.
- [10] A. Poghossian, J.W. Schultze, M.J. Schöning, *Electrochim. Acta* **2003**, 48, 3289.
- [11] A. Poghossian, J. Platen, M.J. Schöning, *Electrochim. Acta* **2005**, 48, 838.
- [12] A. Poghossian, A. Cherstvy, S. Ingebrandt, A. Offenhäusser, M.J. Schöning, *Sens. Actuators B* **2005**, 111-112, 470.

C.7. *Electrochimica Acta* (2005)

Näther, N.; Rolka, D.; Poghosian, A.; Koudelka-Hep, M.; Schöning, M.J., Two microcell flow-injection analysis (FIA) platforms for capacitive silicon-based field-effect sensors, *Electrochimica Acta* 51(5) (2005) 924-929.

Available online at www.sciencedirect.com

Electrochimica Acta 51 (2005) 924–929

ELECTROCHIMICA
Actawww.elsevier.com/locate/electacta

Two microcell flow-injection analysis (FIA) platforms for capacitive silicon-based field-effect sensors

Niko Näther^{a,b,c}, David Rolka^{a,b}, Arshak Poghossian^b,
Milena Koudelka-Hep^c, Michael J. Schöning^{a,b,*}

^a University of Applied Sciences Aachen (Div. Jülich), Laboratory for Chemical Sensors and Biosensors,
Research Center Jülich, Ginsterweg 1, Jülich 52428, Germany

^b Research Centre Jülich, Institute of Thin Films and Interfaces (ISG-2), Jülich 52425, Germany

^c University of Neuchâtel, Institute of Microtechnology, Rue Jaques-Droz 1, Neuchâtel 2007, Switzerland

Received 8 October 2004; received in revised form 18 February 2005; accepted 15 April 2005

Available online 2 August 2005

Abstract

pH- and penicillin-sensitive electrolyte-insulator-semiconductor (EIS) sensors (Al/Si/SiO₂/Ta₂O₅ and penicillinase) have been successfully integrated into a commercial flow-injection analysis (FIA) system. For the FIA set-up, a miniaturised home-made flow-through cell of plexiglass with a variable internal volume from 12 to 48 µl has been developed. As a second platform, an SU-8 based miniaturised flow-through cell, also combined with a pH-sensitive EIS structure, has been fabricated at wafer level. The application of SU-8 as a photoresist with good qualities (distinct chemical resistance, high aspect ratio, good mechanical and dielectric behaviour) is favoured. Different channel/sensor layouts have been realised with sensitive areas of the EIS sensors of 1.7–8.2 mm² and sample volumes of 0.3–4 µl, respectively. FIA parameters (sample volume, flow rate, distance between injection valve and sensor) have been optimised in terms of high throughput, minimum dispersion, fluid consumption, sensitivity and reproducibility.

© 2005 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Microcell; FIA; Flow-through; Capacitive EIS sensor; pH; Penicillin

1. Introduction

Nowadays, flow-injection analysis (FIA) represents a useful tool as detector system for several kinds of analytical applications, such as environmental monitoring, biotechnology, the drug and food industry, pharmaceutical and biomedical analysis [1–3]. The main advantages of FIA set-ups are:

- high sample throughput;
- small sample volumes;
- continuous washing of the detector;
- the possibility of automation.

Thus, in combination with electrochemical detectors, like amperometric, conductometric or potentiometric electrodes,

this methodology benefits from an inexpensive, simple and reliable monitoring of (bio-)chemical parameters in nearly real time.

On behalf of the potentiometric transducer principles, ion-sensitive field-effect transistors (ISFETs) offer the possibility of an integration to miniaturised and microfluidic components [4–11]. Therefore, they imply to be an attractive alternative as detectors for modern FIA equipments. On the other hand, due to the greater simplicity of the layout, the higher stability in the long term, as well as the lower fabrication costs, a second type of Si field-effect-based (bio-)chemical sensor, namely the electrolyte-insulator-semiconductor (EIS) sensor is very attractive for FIA applications [12–17]. While ISFET applications for FIA have been intensively studied so far, only few works discuss the use of EIS sensors for FIA systems [18–20].

* Corresponding author. Tel.: +49 2461 993215; fax: +49 2461 993235.
E-mail address: m.j.schoening@fz-juelich.de (M.J. Schöning).

Therefore, in this work, more detailed experiments have been performed with pH- and penicillin-sensitive EIS sensors ($\text{Al/Si/SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ and penicillinase) in order to investigate their successful integration into a commercial FIA system. For the integration of the EIS sensors into the FIA set-up, two types of flow-through microcells have been developed with different layouts. In this context, the term “micro” is not absolutely related to the cell size but also to the cell volume [21]. The two developed microcell platforms are based either on plexiglass or SU-8 [22], respectively. The plexiglass microcell has been fabricated by conventional mechanical techniques, like milling, drilling and sawing, whereas the SU-8 microcell has been prepared by semiconductor-compatible thin-film techniques, such as spin-coating, photolithography, etc. The EIS sensor chips have been processed by silicon planar technology (e-beam evaporation, oxidation, etching and thermal annealing). The different microcell platforms with integrated EIS sensors in the FIA set-up have been electrochemically characterised by means of capacitance/voltage (C/V) and constant capacitance (ConCap) measurements.

2. Experimental

2.1. Measurement set-up

The measurement set-up for the characterisation of the EIS pH and penicillin sensors consists of a commercial single-line flow-injection analyzer FIA-Lab-2500 (FIA-Lab-Instruments), an impedance analyzer (Zahner Elektrik) with personal computer to control both the impedance and the flow-injection analyzer, and the developed microcells with integrated EIS sensors and a Ag/AgCl reference electrode.

The measurement set-up of the two microcell platforms mainly differs in the arrangement, while a miniaturised reference electrode has been placed directly into the microcell for the plexiglass set-up, a standard reference electrode has been placed into the waste container for the SU-8 microcell set-up (Fig. 1). The EIS sensors have been characterised in both static and FIA mode, for which the samples to be measured (standard buffer of pH 3–12 or penicillin solution) have been fed without a carrier stream into the microcell or with a carrier stream of standard buffer pH 7 for pH measurements and 0.5 mM polymix buffer (pH 8) for penicillin measurements, respectively. The penicillin solutions with different concentrations from 0.1 to 10 mM were prepared by dissolving penicillin G (benzylpenicillin, 1695 units/mg, Sigma) in the polymix working buffer.

The EIS sensors have been characterised by C/V and ConCap mode; for the ConCap mode, the capacitance of the EIS sensor is kept at a constant value using a feedback control circuit. For both the C/V and ConCap measurement, the applied bias voltage is superimposed by an ac voltage of 20 mV with a frequency between 120 and 180 Hz. In the ConCap mode, the shift of bias voltage is directly proportional to the pH value or the analyte concentration. For further experimental details of operation of the FIA set-up together with the impedance analyzer, see Ref. [23].

2.2. Fabrication of the EIS structure

An outlook of the technological steps for fabrication of the EIS sensors is presented in Fig. 2. As substrate for the EIS structure a p-type silicon (100)-wafer with a thickness of 356–406 μm and a specific resistance of 1–10 $\Omega\text{ cm}$ has been used. The wafer has been cleaned by RCA procedure (H_2SO_4 ,

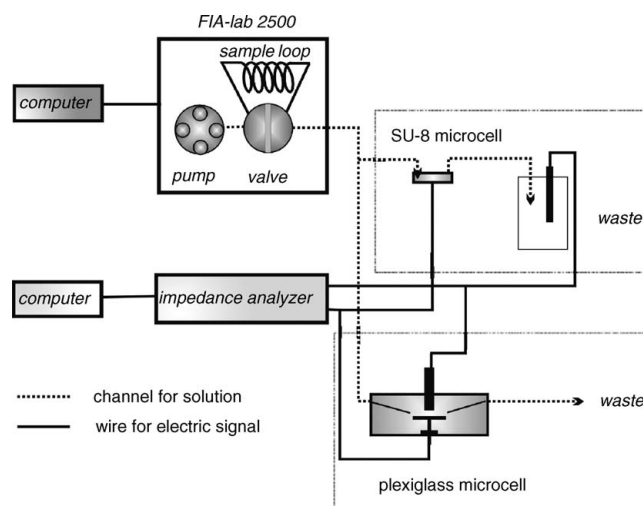


Fig. 1. Schematic measurement set-up with FIA-Lab, impedance analyzer and SU-8 microcell (top) and plexiglass microcell (bottom), respectively.

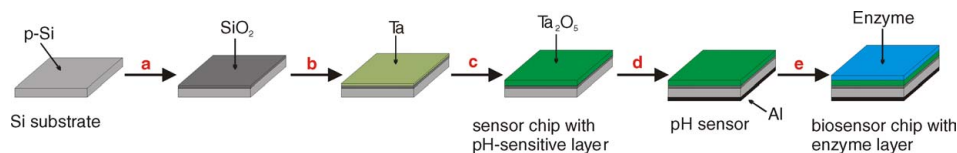


Fig. 2. Process steps for fabrication of the pH-sensitive EIS structures with optional immobilised enzymatic layer of penicillinase.

HF, NH₄OH and HCl). After the cleaning procedure, a 30 nm thick SiO₂ layer has been prepared by means of thermal dry-oxidation in a pre-heated oven (Tempress) at a temperature of 1000 °C (step a). The rear-side oxide layer has been removed by HF at room temperature. On the surface of the SiO₂ layer, a 30 nm thick Ta layer has been e-beam evaporated with an evaporation rate of 0.5 nm/s (step b), while the substrate has been heated up to 200 °C. The Ta layer has been thermally oxidised in a dry O₂ atmosphere at a temperature of 510 °C, resulting in a 60 nm thick Ta₂O₅ layer (step c). The relative permittivity of the Ta₂O₅ layer is about 25. The rear-side contact consists of 300 nm thick Al, which is evaporated at a rate of 3 nm/s, and finally tempered at a temperature of 415 °C for 600 s (step d).

Fig. 2 (step e) shows a schematic sketch of the EIS structure with the optional enzymatic layer. For penicillin measurements, the enzyme penicillinase has been immobilised onto the Ta₂O₅ surface as described elsewhere [24,25].

2.3. Plexiglass microcell

In Fig. 3(a), a photograph of the plexiglass cell with a size of about 2 cm × 3 cm × 2 cm is presented. The plexiglass cell was made from two separate blocks of transparent polymer (plexiglass), the “channel” block and the “sensor” block. The channel block has been optimised to prevent the formation of air bubbles in the channel during the flow-through measurement by choosing short channel lengths and small angles

between the single parts of the channels. The EIS sensor was mounted in the cavity of the “sensor” block and contacted on its rear-side by a gold-plated pin. A miniature Ag/AgCl reference electrode (Fa. BAS, type MF-2021) about 5 mm in diameter was placed in the “channel” block. In order to construct the variable cell volume and to press the “channel” and the “sensor” block firmly together, a 0.5 or 1 mm thick silicone spacer was placed between them. A rectangular opening of 3 mm × 8 mm in the silicone spacer defines the active sensor area of about 24 mm², which is contacted to the solution. A variable internal cell volume of 12, 24, 36 and 48 µl, respectively, has been achieved by varying the number of silicone spacers.

2.4. SU-8 microcell

The SU-8 microcell has been directly formed on top of the processed EIS structures at wafer level (see Figs. 3(b) and 4). Different layouts have been realised and investigated. Therefore, different steps of fabrication have been performed [26].

Fig. 4 shows a schematic of the fabricated SU-8 microcell with an integrated EIS sensor. In a first step, a passivation layer consisting of 5 µm EPON SU-8/50 has been spin-coated, prebaked, exposed and developed on top of the already processed EIS structure. This passivation layer with openings defines the effective sensor area in the later fabricated microcell. On top of this passivation layer, additional

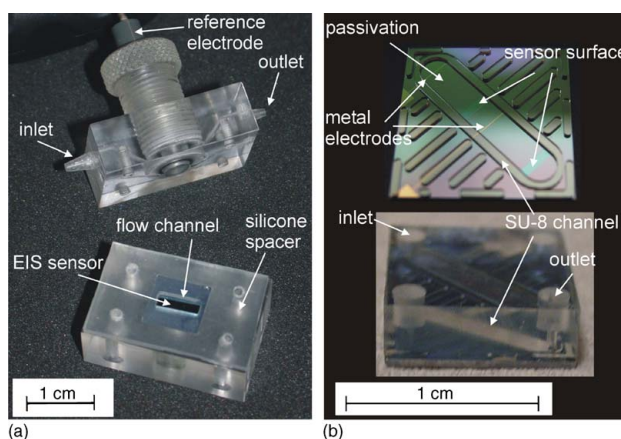


Fig. 3. Photograph of the developed plexiglass microcell (a) and the SU-8 microcell (b) for integration of the EIS sensor to the FIA set-up.

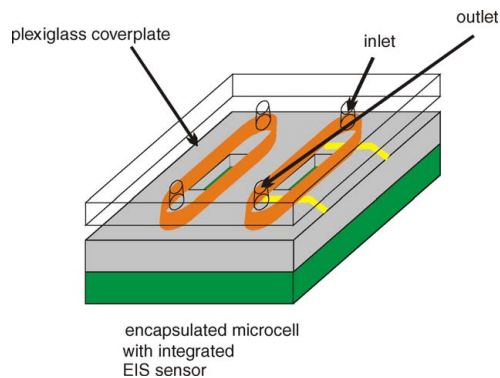


Fig. 4. Sketch of the fabricated SU-8 microcell with plexiglass coverplate on top of the EIS sensor.

metal electrodes, which can serve as ion generator for velocity measurements, have been patterned by means of a lift-off process. Therefore, a 2.2 μm thick positive resist layer (AZ1518) has been spin-coated, prebaked, exposed and developed. For the electrodes, 200 nm Ti (as an adhesive layer) has been e-beam evaporated, on which 130 nm Pt has been evaporated by the same technique. The lift-off process has been performed in acetone for approximately 120 s. The final cleaning has been done in an ultrasonic basin. The flow channel itself has been formed in a 230 μm thick SU-8/100 resist layer that has been spin-coated on top of the passivation layer and the electrodes, or directly on top of the EIS structure. Between each fabrication step, the structures have been cleaned in isopropanol and DI-water and dried with N_2 . After the preparation of the microcells with cell volumes extending from 0.33 to 5.04 μl , the wafers have been diced in chips of 10 mm \times 10 mm. Finally, a coverplate of plexiglass with inlet and outlet has been fixed on top of the SU-8 cell by means of an UV-glue, and tubes for the connection on the FIA system have been connected to the holes. The whole microcell has been glued onto a printed circuit board by means of a silver-conducting epoxy for electrical contact. The Ag/AgCl reference electrode (Metrohm) has been placed in the waste container.

3. Results and discussion

To achieve reliable and accurate FIA measurements, the dispersion coefficient, which is defined as the ratio of the original sample concentration to the concentration of the dispersed sample solution as measured by the sensor, should be as close as possible to one. A low dispersion generates high peaks, and thus a high sensor signal [1]. There are several ways (or combinations, if possible) to achieve a low dispersion coefficient value for the FIA set-up with the two microcell platforms with the EIS sensors (injecting a large sample volume, reducing the distance of the injection valve

to the sensor, reducing the volume of the flow channel, etc.) [1,2]. A large sample volume can result in a large sample consumption and low sample frequency. A reduction of the distance between the injection valve and the sensor as well as a minimum volume of the flow channel is often limited by the cell design and sensor size. Therefore, the FIA parameters should be adapted for each specific requirement and microcell set-up, and an acceptable compromise between different FIA parameters should be found to obtain the desired results.

3.1. pH sensor

The pH-sensitive EIS sensors have been first characterised in a static mode with both the plexiglass and the SU-8 microcell. In the concentration range from pH 3 to 12, they showed a high, nearly-Nernstian sensitivity of 58.0–59.2 mV/pH.

Fig. 5 depicts the average pH sensitivity of the EIS sensor versus flow rate. In this experimental set-up, the EIS sensor is mounted and operated either in the plexiglass or SU-8 microcell, but not in combination with the FIA set-up. The sensors are operated in a flow-through regime without carrier stream at different flow rates; different pH values are changed successively as analyte: pH 7-pH 4-pH 7-pH 9-pH 7-pH 4-pH 7 (investigated pH concentrations within a measurement cycle). As can be seen from the diagram, at very small flow rates of around 0.2 ml/min and smaller, the measurements for the cells with integrated sensors incline to be disturbed by air-bubbles yielding “scattered” pH sensitivities between 48 and 59 mV/dec. Thus, a flow rate between 1 and 1.4 ml/min has been chosen for the flow-through measurements, so that the disturbing influence of the flow rate on the pH sensitivity is minimised.

A typical ConCap measurement with a flow rate of 1 ml/min, performed with the SU-8 microcell with integrated EIS sensor, is presented in Fig. 6(a), for which a pH cascade of 7-4-7-9-7-4-7 has been chosen. As one can see, the sensor exhibits a reproducible signal, depending on the current pH value, with a small hysteresis when measuring from high to low pH values and vice versa. The average pH sensitivity has been evaluated to be about 59 mV/pH with a standard deviation of about 5 mV/pH. This graph is representative for both cell platforms.

In the next step, the pH sensitivity of the microcells with integrated EIS sensor has been investigated in the FIA mode,

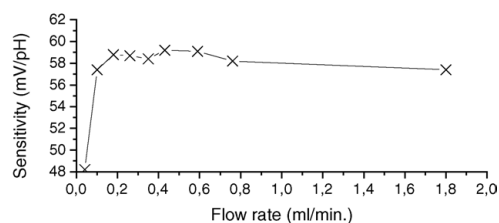


Fig. 5. Averaged pH sensitivity in flow-through operation mode with different flow rates.

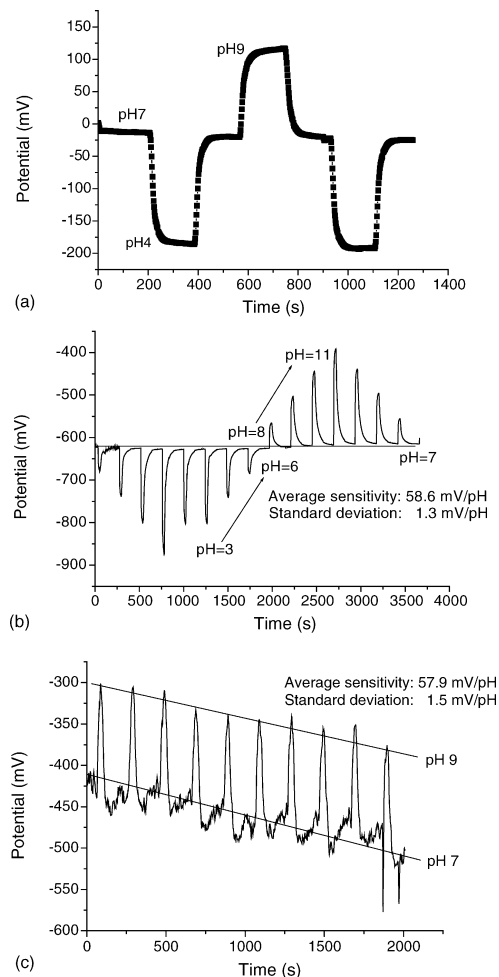


Fig. 6. Typical pH measurement with the EIS sensor in static mode with SU-8 microcell (a), in FIA mode with the plexiglass microcell (b) and with the SU-8 microcell (c).

where a pH 7 solution served as a carrier stream. For this purpose, the FIA parameters such as sample volume and flow rate must have been optimised. As already shown in the “standard” flow-through measurements above, an ideal flow rate is set to be about 1.4 ml/min. For this, an injected sample volume is found to be between 750 and 1000 μ l. In Fig. 6(b), a characteristic FIA measurement with an optimised set of parameters is shown with the plexiglass cell-based FIA platform by using an EIS transducer as pH sensor. The averaged pH sensitivity amounts 58.6 mV/pH with a small standard deviation of 1.3 mV/pH.

In comparison, Fig. 6(c) shows a typical FIA measurement with the SU-8 microcell by using an EIS transducer as pH

sensor, also with a carrier stream of pH 7 and a test sample of pH 9. Here, the H^+ -ion concentration has been alternately switched between pH 7 and 9. In contrast to the measurement curve in Fig. 6(b), a baseline drift for both concentrations can be observed. Possible reasons for this might be the large distance between the EIS sensor chip and the Ag/AgCl reference electrode (placed in the waste container) as well as the not yet finally optimised SU-8 microcell geometry. There might be two effects which are caused by the long fluidic ways: first, the formation of air bubbles in the fluidic system can influence the measured impedance (noise and baseline drift), which can be eliminated for further experiments by applying a conventional de-bubbler. Secondly, the varying conductivities of the pH solutions, which are mixed in both the microcell and the waste container, can affect the “constant” real part of the impedance, resulting in an undesired change of the imaginary part to be measured. For a distinct pH determination this drift in the sensor signal, however, is not such critical, since only concentration-dependent differences in the sensor signal (peak maxima) will be evaluated in FIA analysis. The averaged pH sensitivity for this measurement is 57.9 mV/pH with a standard deviation of 1.5 mV/pH. Both pH sensitivity as well as standard deviation is in good agreement with the results obtained with the plexiglass-based microcell set-up.

3.2. Penicillin sensor

The penicillin biosensor has been realised by adsorptive immobilisation of the enzyme penicillinase (*Bacillus cereus* from Sigma; 1650 U/mg) directly on the pH-sensitive Ta_2O_5 surface of the EIS structure. For experimental details see Ref. [25]. For the penicillin detection, also measurements in the static mode and under flow-through conditions have been performed with both microcell set-ups. The EIS biosensor detects variations in the H^+ -ion concentration that are derived from the enzymatic hydrolysis of penicillin G by the penicillinase. When, for instance, the penicillin content in the test sample increases, the pH at the sensor surface is shifted to lower pH values, yielding a certain change in the sensor output signal. In the chosen experiment, for both microcell arrangements, an average penicillin sensitivity of about 120 mV/dec in the concentration range between 0.1 and 5 mol has been found that is in good correspondence to values described in Refs. [24–26].

Table 1 shows a summary of the results of the electrochemical characterisation of both microcells with the integrated

Table 1
Summary of sensor parameters of EIS structures with plexiglass and SU-8 microcell, respectively

Parameter	SU-8 microcell	Plexiglass microcell
pH sensitivity (mV/pH)	57.9	58.6
Penicillin sensitivity (mV/dec)	120	130
Flow rate (ml/min)	1.0	1.4
Injected sample volume (μ l)	1000	1000
Cell volume (μ l)	0.33–5.0	12–48

sensor chips: the flow rate has been varied between 0.2 and 1.8 ml/min and an optimised value of 1–1.4 ml/min has been found for the SU-8 microcell and the plexiglass microcell, respectively. The sensitivity parameters of the integrated pH and penicillin sensors are discussed in detail in Sections 3.1 and 3.2.

4. Conclusions

Two different microcell platforms for the integration of capacitive EIS sensors to a commercial FIA set-up have been developed and compared: a plexiglass and a SU-8 microcell, respectively. The combination of the current microcell with a field-effect-based pH sensor of p-Si/SiO₂/Ta₂O₅ showed a high, nearly-Nernstian behaviour of 58.6 mV/pH (EIS sensor in plexiglass cell) and 57.9 mV/pH (EIS sensor in SU-8 microcell) under flow-through conditions.

Preliminary measurements could even demonstrate the combination of the EIS sensors with an immobilised enzyme (penicillinase) for the penicillin detection in the FIA arrangement. Table 1 shows a survey on the investigation of the sensor parameters for the two cell types.

Future work will deal with a further optimisation of the channel geometry, especially for the SU-8 microcell. The influence of diffusion and dispersion effects on the sensor signal as well as immobilisation strategies for biomolecules into the microcell set-up will be studied. The integration of an additional miniaturised reference electrode into the SU-8 channel geometry should furthermore, improve the drift behaviour to stabilise the sensor baseline.

Acknowledgement

The authors gratefully thank the Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen (Germany) for financial support.

References

- [1] J. Ruzicka, E.H. Hansen, *Flow Injection Analysis*, Wiley, New York, 1981.
- [2] B. Karlberg, G.E. Pacey, *Flow Injection Analysis*, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [3] Grindler, *Chemische Sensoren*, Springer, Berlin, 2003.
- [4] S. Alegret, J. Alonso, J. Bartroli, J. Domenech, N. Jaffrezic-Renault, Y. Duvault-Herrera, *Anal. Chim. Acta* 222 (1989) 373.
- [5] S. Alegret, J. Bartroli, C. Jimenez-Jorquera, M. del Valle, C. Dominguez, J. Esteve, J. Bausells, *Sens. Actuators B* 7 (1992) 555.
- [6] A.U. Ramsing, J. Janata, J. Ruzicka, M. Levy, *Anal. Chim. Acta* 118 (1980) 45.
- [7] T. Kullick, U. Bock, T. Scheper, K. Schügerl, *Anal. Chim. Acta* 300 (1995) 25.
- [8] P.H.L.M. Cobben, R.J.M. Egberink, J. Bomer, J.R. Haak, P. Bergveld, D.N. Reinhoudt, *Sens. Actuators B* 6 (1992) 304.
- [9] P.D. Van der Wal, E.J.R. Sudhölter, D.N. Reinhoudt, *Anal. Chim. Acta* 245 (1991) 159.
- [10] S.J. Birrell, J.W. Hummel, *Comput. Electron. Agric.* 32 (2001) 45.
- [11] B.H. Van der Schoot, H.H. Van den Vlekkert, N.F. de Rooij, A. van den Berg, A. Grisel, *Sens. Actuators B* 4 (1991) 239.
- [12] M.J. Schöning, Ü. Malkoc, M. Thust, A. Steffen, P. Kordos, H. Lüth, *Sens. Actuators B* 65 (2000) 288.
- [13] M.J. Schöning, D. Tsarouchas, A. Schaub, L. Beckers, W. Zander, J. Schubert, P. Kordos, H. Lüth, *Sens. Actuators B* 35 (1996) 228.
- [14] M.J. Schöning, in: J.W. Schultze, T. Osaka, M. Datta (Eds.), *Electrochemical Microsystem Technologies*, vol. 2, Taylor & Francis, 2002 (Chapter 5).
- [15] M.J. Schöning, H. Lüth, *Physica Status Solidi A* 185 (1) (2001) 65.
- [16] M.J. Schöning, Y.G. Mourzina, J. Schubert, W. Zander, A. Legin, Y.G. Vlasov, H. Lüth, *Sens. Actuators B* 78 (2001) 273.
- [17] M.J. Schöning, A. Poghossian, T. Yoshinobu, H. Lüth, *Proc. SPIE Reprint* 4205 (2001) 188.
- [18] M. Beyer, C. Menzel, R. Quack, T. Scheper, K. Schügerl, W. Treichel, H. Voigt, M. Ullrich, R. Ferretti, *Biosens. Bioelectron.* 9 (1994) 17.
- [19] C. Menzel, T. Lerch, T. Scheper, K. Schügerl, *Anal. Chim. Acta* 317 (1995) 259.
- [20] C. Menzel, T. Lerch, K. Schneider, R. Weidemann, C. Tollnick, G. Kretzmer, T. Scheper, K. Schügerl, *Process Biochem.* 33 (1998) 175.
- [21] Y.I. Tur'yan, *Talanta* 44 (1997) 1.
- [22] E. L'Hostis, Ph.E. Michel, G.C. Fiaccabrino, D.J. Strike, N.F. de Rooij, M. Koudelka-Hep, *Sens. Actuators B* 64 (2000) 156.
- [23] D. Rolka, A. Poghossian, M.J. Schöning, *Sensors* 4 (2004) 84.
- [24] A. Poghossian, M. Thust, P. Schroth, A. Steffen, H. Lüth, M.J. Schöning, *Sens. Mater.* 13 (2001) 207.
- [25] A. Poghossian, T. Yoshinobu, A. Simonis, H. Ecken, H. Lüth, M.J. Schöning, *Sens. Actuators B* 78 (2001) 237.
- [26] M.J. Schöning, N. Näther, V. Auger, A. Poghossian, M. Koudelka-Hep, *Sens. Actuators B* 108 (2005) 986.

C.8. *Sensors and Actuators B* 108 (2005)

Schöning, M.J.; Näther, N.; Auger, V.; Poghossian, A.; Koudelka-Hep, M., Miniaturised flow-through cell with integrated capacitive EIS sensor fabricated at wafer level using Si and SU-8 technologies, *Sensors and Actuators B* 108 (2005) 986-992.



Available online at www.sciencedirect.com



Sensors and Actuators B 108 (2005) 986–992



www.elsevier.com/locate/snb

Miniaturised flow-through cell with integrated capacitive EIS sensor fabricated at wafer level using Si and SU-8 technologies

M.J. Schöning^{a,b,*}, N. Näther^{a,b,c}, V. Auger^c, A. Poghossian^b, M. Koudelka-Hep^{c,*}

^a University of Applied Sciences Aachen, Division Jülich, Laboratory for Chemical Sensors and Biosensors, Ginsterweg 1, 52428 Jülich, Germany

^b Institute of Thin Films and Interfaces, Research Centre Jülich GmbH, 52425 Jülich, Germany

^c University of Neuchâtel, Institute of Microtechnology, Rue Jaquet-Droz 1, 2007 Neuchâtel, Switzerland

Received 12 July 2004; received in revised form 27 November 2004; accepted 1 December 2004

Available online 19 January 2005

Abstract

Eight different miniaturised flow-through cell configurations with integrated capacitive EIS (electrolyte–insulator–semiconductor) structures have been fabricated at wafer level. The EIS structures have been prepared by means of Si technique (electron-beam evaporation, thermal dry oxidation) and serve as pH sensors. The channels for the miniaturised flow-through cell have been manufactured in SU-8 technique (spin-coating, exposure, developing, lift-off). The microcells have diameters of 200–2000 μm and volumes of 0.3–5 μl . The sensitive areas in the channels are ranging from 1.6 to 25 mm^2 . For the realisation of a biosensor, the enzyme penicillinase has been immobilised into the channels on the EIS sensor chip. The electrochemical characterisation of the sensor set-up has been performed by capacitance/voltage (C/V) and constant capacitance (ConCap) mode, respectively.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: SU-8 technique; EIS structure; Microcell; Flow-through measurement; Ta_2O_5

1. Introduction

The development of microanalysis systems plays an important role in areas, like process technology, environmental analysis and medical technology [1]. The term ‘micro’ is not absolutely related to the cell size but also to the cell volume [2]. Especially, the integration of microsensors together with microfluidic components onto one chip is an important task in developing miniaturised systems for (bio-)chemical analysis. For the integration of microsensors in such microfluidic devices, microcells have to build up. The application of EPON SU-8 photoresist with good qualities, like chemical resistance, high aspect ratio as well as mechanical and dielectric behaviour, is favoured in order to realise microcells

[2,3]. Another advantage comprises the integration of well-investigated microsensors in such ‘Lab-on-a-Chip’ analysis systems to combine low-cost production with good sensor performance.

In this work, a capacitive EIS (electrolyte–insulator–semiconductor) sensor has been integrated in a novel flow-through microcell by combining Si and SU-8 technologies. Such a combination allows an easy wafer-level integration of a microfluidic channel onto an already fabricated sensor structure (here, a pH-sensitive Ta_2O_5 –Si structure). Ta_2O_5 has been considered because of its well-known pH behaviour, the very good chemical stability, the high permittivity and the usage in microelectronic devices [4–7]. The SU-8 microcells have been completed with coverplates carrying holes for inlet and outlet and mounted on a substrate holder (printed circuit board). The different microcell configurations have been electrochemically characterised and the results have been compared with results of ‘macroscopic’ EIS sensors with-

* Corresponding authors. Tel.: +49 24 6199 3215; fax: +49 24 6199 3235.
E-mail address: m.j.schoening@fz-juelich.de (M.J. Schöning).

out an integrated microcell set-up. In addition, a penicillin biosensor has been adapted for the SU-8-based flow-through cell.

2. Experimental

2.1. Fabrication of EIS structures

As substrate for the EIS structure, a p-doped silicon (100)-wafer (one-side polished) with a thickness of 356–406 μm and a specific resistance of 1–10 $\Omega\text{ cm}$ has been used. The wafer has been cleaned by RCA procedure (H_2SO_4 , HF, NH_4OH , HCl). After the cleaning procedure, the wafer has been directly thermally dry-oxidised in a pre-heated oven (Tempress) at a temperature of 1000 $^\circ\text{C}$. The thickness of the SiO_2 layer is 30 nm and the relative permittivity is 3.9. The rear-side oxide layer has been removed by HF at room temperature. On the surface, 30 nm Ta has been e-beam evaporated with an evaporation rate of 0.5 $\text{\AA}/\text{min}$, while the substrate has been heated up to 200 $^\circ\text{C}$. Ta has been thermally dry-oxidised at a temperature of 510 $^\circ\text{C}$ to a 60 nm thick Ta_2O_5 layer. The relative permittivity of the Ta_2O_5 layer is 25. The rear-side contact consists of 300 nm Al, which is evaporated with a rate of 3 nm/s and finally tempered at a temperature of 415 $^\circ\text{C}$ for 10 min. Fig. 1(a) shows a schematic sketch of the EIS structure with the optional enzyme-

matic layer: for penicillin measurements, the enzyme penicillinase has been immobilised as described in [8,9]. These fabricated EIS structures act as substrates for the microcells.

2.2. Fabrication of SU-8 microcells

On top of the fabricated EIS structure, the microcell has been built-up by means of SU-8 technique. Eight different layouts have been designed to investigate the influence of cell volume, sensitive area and passivation layer on the pH behaviour of the sensor. Cell layouts mainly differ in the channel width and sensitive area. Layouts 1–7 are rectangular shaped, whereby layouts 1–6 is placed on the left and right side of a chip, respectively, and layout 7 is placed diagonally in the middle of the chip. Layout 8 is meander-like shaped. Basically, for all different layouts, the stiffening structures are in form of bars between (layouts 1–6) and surrounding (layout 7) the channel geometries (see Fig. 1(b)).

The fabrication of the microcells can be separated in four steps (see Fig. 2):

- (I) the passivation layer for channels 5, 6 and 7;
- (II) the electrodes for channel 7;
- (III) the channels for all layouts;
- (IV) the encapsulation and housing.

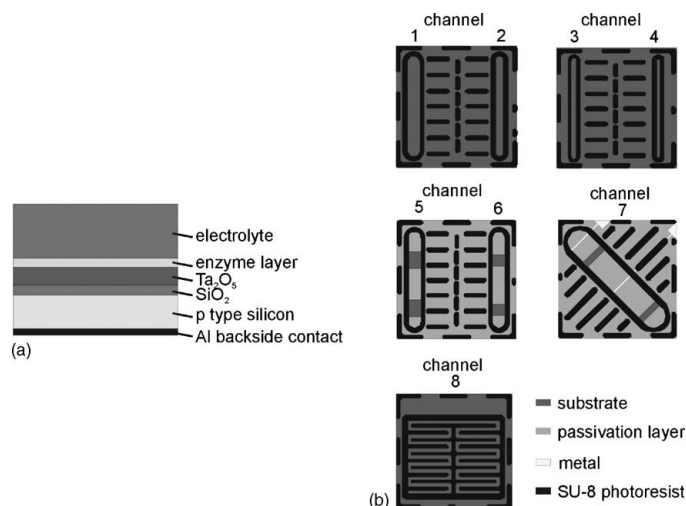


Fig. 1. Cross-section of an EIS (electrolyte–insulator–semiconductor) sensor consisting of a p-doped silicon substrate as semiconductor, a double-layer insulator (SiO_2 and Ta_2O_5 as pH-sensitive layer) and the electrolyte (analyte). In addition, an enzyme layer (e.g., penicillinase) can be immobilised on top of the pH-sensitive layer (a). Eight different channel layouts which have been designed and deposited directly on top of the EIS structure (b). The channel layouts 1–4 that are rectangular shaped and placed on the sides of the chip, allow to study the influence of the channel width on the pH behaviour. Channel layouts 5 and 6 which are also rectangular shaped and placed on left and right side of the chip, have an additional passivation layer with openings in the channels. The layouts were developed for simultaneous pH/penicillin measurements. Channel layout 7 that is placed diagonally in the middle of the chip, features two electrodes for possible flow-rate measurements. Layout 8 represents a channel with a meander-like shape to study conductivity effects of the analyte.

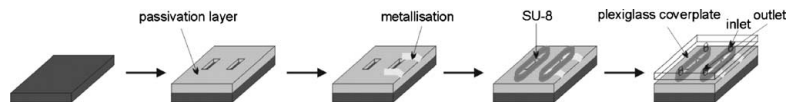


Fig. 2. Four steps of fabrication of the microcells: (I) the passivation layer is deposited, (II) the deposition of the electrodes and (III) the development of the channels has been realised, (IV) the coverplates are fixed.

(I) *Passivation layer for channels 5, 6 and 7*: The passivation layer for layouts 5, 6 and 7 consists of a $5\mu\text{m}$ thick SU-8/5 layer. The substrates have to be dehydrated for 30 min at a temperature of 200°C . Then, the negative resist (SU-8/5) has been applied by means of spin-coating at 3000 rpm for 30 s. Afterwards, the layer has been pre-baked (soft-bake) for 34 min on a hot plate; the temperature has been increased up to 95°C . The photoresist layer has been exposed with $120\text{mJ}/\text{cm}^2$ for the polymerisation. After exposure, a post-bake has been performed during 32 min; the temperature has been increased up to 95°C . Finally, the development in PGMEA (propylene glycol monomethyl ether acetate) has been performed, followed by rinsing the structures in isopropanol and DI-water.

(II) *Electrodes for channel 7*: The metal electrodes, which can serve for additional amperometric or flow-rate measurements, have been defined on top of the passivation layer of the microcell with layout 7 by means of lift-off process. Therefore, a $2.2\mu\text{m}$ thick positive resist (AZ1518) has been spin-coated (3000 rpm for 40 s). The pre-bake occurred for 1 min at a temperature of 100°C . Afterwards, the photoresist has been exposed through a mask with $50\text{mJ}/\text{cm}^2$ and developed for approximately 1 min in a developer (AZ351B:DI (1:4)). The electrode material has been e-beam evaporated, here 200 nm Ti and 130 nm Pt and the lift-off process has been performed in acetone for approximately 2 min. The final cleaning in isopropanol and DI-water has been done in an ultrasonic basin.

(III) *Channels for all layouts*: The channels consist of a $230\mu\text{m}$ thick SU-8/100 resist layer. The wafers, on which no passivation layer has been applied, have been dehydrated at 200°C for 30 min. After spin-coating, the resist layer has been pre-baked on a hot plate for 110 min at a temperature of 95°C and then, the wafer has been exposed in a mask-aligner (Karl Suess) at $650\text{mJ}/\text{cm}^2$. Following the post-bake at 95°C , the development has been carried out in PGMEA. Afterwards, the structures have been cleaned with isopropanol and DI-water and dried with N_2 .

(IV) *Encapsulation and housing*: After fabrication, the wafers have been diced in chips of $10\text{mm} \times 10\text{mm}$. After cleaning with DI-water, homemade plexiglass coverplates including holes for inlet and outlet have been fixed on top of the structures. One layout of coverplate has been designed to fit every channel layout. The fabricated sensor chips with channels have been pressed together with the coverplate in a

clamp. Then, UV glue has been filled with a syringe in the gap between the sensor chip and the coverplate and polymerised with an UV lamp for approximately 3 min. Afterwards, the microcells with EIS structures have been fixed on printed circuit boards, where the contact has been realised with a silver-conducting epoxy. Teflon tubes were used for the coverplate inlet and outlet fluidic connections.

For the fabrication of biosensors, the enzyme penicillinase has been immobilised in the channels. Therefore, the enzyme has been dissolved in buffer, pH 8. The Ta_2O_5 surface of the channel layouts 5 and 6 has been conditioned in Polymix buffer, pH 8. Afterwards, the enzyme-containing solution has been filled by a syringe into the channel. The incubation of the enzyme followed for 24 h at room temperature. The surplus enzyme has been rinsed with Polymix buffer, pH 8, and DI water. The sensors have been dried for further 24 h and then, stored at a temperature of 4°C .

2.3. Measurement set-up

The electrochemical characterisation of the miniaturised flow-through cell with the integrated capacitive EIS sensor has been carried out in a Faraday cage at room temperature. The analyte (Polymix buffer, 25 mM KCl) has been pumped through the Teflon tubes into the inlet of the microcells. The outlet has been connected to the waste container, where the $\text{Ag}/\text{AgCl}/3\text{M KCl}$ reference electrode has been placed.

An impedance measurement bridge (Zahner, Im6e) has been used to determine the capacitance of the EIS structures. For experimental details of operating the EIS structures in the C/V (capacitance/voltage) and ConCap (constant capacitance) mode, see e.g. Refs. [10,11].

3. Results and discussion

3.1. Fabricated SU-8 microcells

The microcells have been inspected visually and imaged by scanning electron microscopy. The channels showed some cracks in the edges probably due to a too fast cooling after the post-bake process. The average thickness of the channels is $230\mu\text{m}$, measured by profilometry. Measured width and length, sensitive areas and the calculated volumes for each channel layout of the microcell are summarised in Table 1.

Table 1

Measured width, length, areas, calculated volumes for the cell height of 230 μm , and respective sensitive areas in the channel

Channel no.	Width (μm)	Length (μm)	Area (mm^2)	Volume (mm^3)	Sensitive area (mm^2)
1	1000	8190	8.19	1.64	8.19
2	600	8167	4.9	0.98	4.9
3	400	8425	3.37	0.67	3.37
4	200	8250	1.65	0.33	1.65
5	1000	7990	7.99	1.6	2×1.5
6	1000	7990	7.99	1.6	2×1.0
7	2000	10270	20.54	4.11	2×1.0
8	300	84000	25.2	5.04	25.2

3.2. EIS structures with SU-8 microcells for pH measurements

The C/V curves of the EIS sensors with the eight different channel layouts have been recorded. The measurement procedure has been performed with Polymix buffer, 25 mM KCl, pH 7, in a voltage range of -2.0 to 0.5 V. For the pH measurements, a flow rate of 1 ml/min has been chosen as a compromise. Experiments showed that the sensitivity is decreasing at higher flow rates and that the system is prone to disturbances at smaller flow rates. Fig. 3 depicts typical C/V curves of the various sensors with the different channel layouts. The maximum capacitances in the accumulation region exhibit results as expected, apart from layout 8.

The maximum capacitance values have been calculated with a film thickness of SiO_2 and Ta_2O_5 , respectively, obtained from additional ellipsometric measurements; relative permittivities have been assumed to be 3.9 for SiO_2 and 25 for Ta_2O_5 . The results obtained are in good agreement with these values. The sensor chip with channel layout 8 had a highly decreased maximum capacitance due to the parasitic impedance from the analyte. For this channel layout, the impedance (i.e., the conductivity) of the analyte influences the exact determination of the capacitance because of the channel geometry and the distance to the reference electrode in the waste container. For all microcell layouts, each C/V curve shows the typical inflection point in the depletion area of the semiconductor. The inflection point of the C/V curve of channel layout 8 is a bit shifted towards higher voltages, due to the same

effect than described for the maximum capacitance in the accumulation area. All C/V curves rely on a stable capacitance in the inversion region.

The pH sensitivity of each layout has been measured in the ConCap mode. A typical ConCap measurement is shown in Fig. 4 for the pH values of 7–4–7–9–7–4–7, respectively; the pH value has been changed every 180 s. The corresponding potential change for each pH value occurs immediately and after approximately 80 s, a stable potential is reached. In this flow-through experiment, the ConCap curve (Fig. 4(a)) is highly reproducible, i.e. the potential of pH 7 reverts in each step to the potential that has been achieved in the step before (here -15 mV); the same behaviour has been found for pH 4 (-184 mV). The resulting calibration curve in Fig. 4(b) demonstrates a high, nearly Nernstian pH sensitivity with an average value of 58 mV/pH.

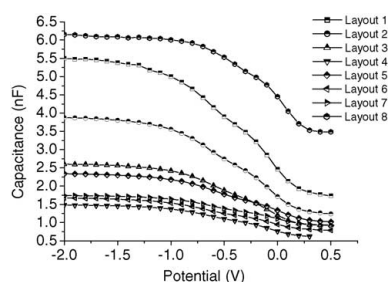


Fig. 3. Capacitance/voltage (C/V) plot of the sensors with the eight different layouts in the range of -2.0 to 0.5 V. There is a linear dependence of the maximum capacitance on the sensor area.

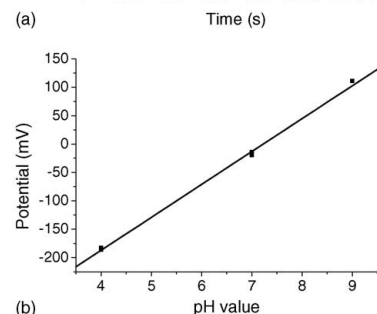
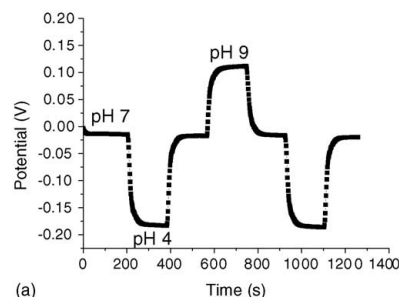


Fig. 4. Typical constant capacitance (ConCap) measurement for pH of an EIS sensor with the developed microcell with layout 1 (a), and the resulting calibration curve with a slope of 58 mV/pH (b). The measurement has been performed with a flow rate of 1 ml/min in Polymix buffer (25 mM KCl).

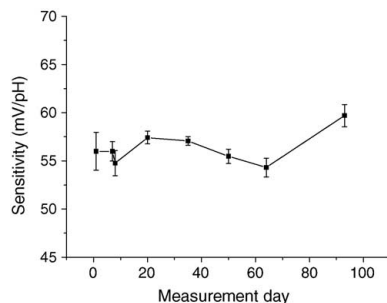


Fig. 5. Long-term stability: average pH sensitivities and S.D.s for each measurement day of the EIS sensor with layout 2, representative for all other sensors with the different channel layouts.

The EIS sensors with the eight different microcell layouts have been characterised over a measurement period of more than 90 days with regard to the reproducibility of the average pH sensitivity and the stability of the microcell (SU-8 layers: passivation and channel). Fig. 5 exemplarily presents the average pH sensitivities calculated from ConCap measurements with their standard deviations (S.D.s) for the EIS sensor with microcell layout 2. The pH sensitivities are varying between 54.3 mV/pH on the 64th measurement day and 59.7 mV/pH on the 93rd measurement day. The S.D.s are in the range from 0.4 to 2.0 mV/pH. Both the high S.D. at the 1st measurement day and the high sensitivity at the 93rd measurement day are probably due to undesired air bubbles in the microchannel. This reflects a common problem of all microchannel set-ups, where the results can be negatively influenced by air bubbles. Therefore, the usage of an additive 'de-bubbler' is advisable. Nevertheless, the mean value of the average pH sensitivity shown in Fig. 5 is 56.3 mV/pH with a small S.D. of 1.7 mV/pH that underlines the stable and reproducible behaviour of the developed sensor set-up.

In Table 2, the average pH sensitivities of the EIS sensors with the eight different microcell layouts are summarised. The result of sensor layout 8 is not representative: the high sensitivity of 64.6 mV/pH has been achieved because of the different conductivities of the pH solutions. In this arrangement, the conductivity of the pH solution cannot be neglected and has a significant influence on the measured impedance.

Table 2
Average pH sensitivities and their S.D.s of the EIS sensor chips with the different cell layouts

Layout	Sensitivity (mV/pH)	S.D. (mV/pH)
1	59	1.5
2	56.3	1
3	55.5	0.8
4	58.8	1.8
5	58.1	0.8
6	59.4	0.7
7	55	1
8	64.6	7.6

However, it can be assumed that air bubbles have an additive influence on the sensor signal. Therefore, the S.D. of the pH sensitivity is that high (7.6 mV/pH). In contrast to this behaviour, the sensors with the other seven channel layouts of the microcell have comparable pH sensitivities and very small S.D.s, independent from the channel layout. The pH sensitivity varies between 55 mV/pH (layout 7) and 59.4 mV/pH (layout 6) with S.D.s ranging from 0.7 to 1.8 mV/pH. These values for the pH sensitivities are in good agreement with results obtained for macroscopic EIS structures with Ta₂O₅ as pH-sensitive transducer material [12,13].

The sensors without passivation layer showed a long-term stability during permanent electrolyte exposure of more than 90 days, the layouts with passivation layer had a stability of at least 40 days. One possible explanation for the degradation of the passivation layer inside the channel geometry might be due to additional stress and corrosion effects when operating the microcell set-up under continuous flow-through conditions.

3.3. EIS structures with SU-8 microcells for penicillin measurements

For the penicillin measurements, solutions with penicillin concentrations between 0.1 and 20 mM have been pumped through the microcell with flow rates between 0 and 0.5 μ l/s. The biosensor showed a penicillin sensitivity of 120 mV/dec. in the range of 1–10 mM penicillin G in

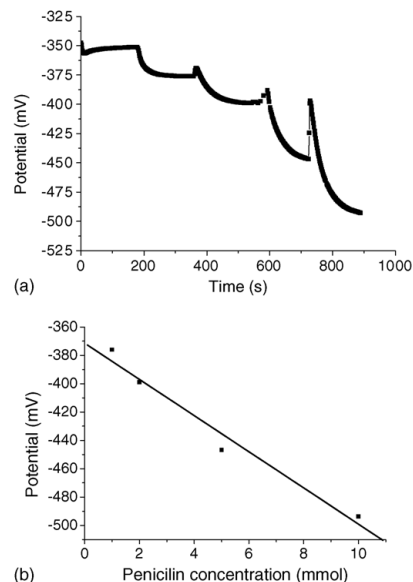


Fig. 6. Typical ConCap measurement for penicillin of an EIS biosensor with immobilised enzyme with channel layout 5 (a), and resulting calibration curve with a slope of 117 mV/dec. (b). The linear range of penicillin concentrations varies from 1 to 10 mM.

the static mode (flow-rate 0 $\mu\text{l/s}$), which decreased continuously to 28 mV/dec. for a flow rate of 0.5 $\mu\text{l/s}$. In further experiments, measurements in the static mode have been preferred. For these experiments, the penicillin G solution has been pumped into the microcell, then the pump has been stopped and the penicillin signal has been recorded for 3 min.

Fig. 6(a) represents a typical penicillin G measurement in the concentration range from 1 to 10 mM, where the solution has been changed every 180 s; the resulting potential change occurred immediately. As can be seen from the diagram, the potential reached a nearly stable signal behaviour for the lower penicillin concentrations (1 and 2 mM) whereas for the higher penicillin concentrations (5 and 10 mM), the enzymatic catalysis has not been completely finished within these 180 s. The calculated average penicillin sensitivity for the EIS biosensor with microcell layouts 5 and 6, respectively, yields a slope of 117 mV/dec. (see Fig. 6(b)). The measurements have been repeated 10 days later, achieving the same results.

4. Conclusions

Eight different microcell layouts for the integration of capacitive field-effect sensors into microfluidic devices have been realised. As sensor device, EIS (electrolyte–insulator–semiconductor) structures have been used. The sensor structure consists of $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ and an Al rear-side contact, and has been prepared by means of thin-film technique. The eight different channel layouts of the microcells have been fabricated in SU-8 technique. Five layouts have been developed without and three with an additive 5 μm thick passivation layer. The channels consist of a 230 μm thick SU-8 layer, which has been coated over a passivation layer.

The sensors have been electrochemically characterised by means of capacitance/voltage (C/V) and constant capacitance (ConCap) measurements. The maximum capacitances of the C/V plots could validate the linear dependence of the sensor area on the channel geometry. The average pH sensitivity of all channel geometries has been determined to be about 58 mV/pH. The results are similar to ‘macroscopic’ pH measurements of both EIS and ISFET’s (ion-selective field-effect transistors) with the same layer set-up [14–16]. For the realisation of an EIS biosensor in the microcell set-up, the enzyme penicillinase has been immobilised into the channel. The results have been compared with ‘macroscopic’ EIS penicillin biosensors [17,18]. The sensitivities of the biosensors with the microcell set-up are similar to those of ‘macroscopic’ biosensors.

A further optimisation of the channel geometry is desirable; especially, the influence of diffusion and dispersion effects on the sensor signal as well as immobilisation strategies for depositing biomolecules into the microcell set-up have to be extensively studied. For future experiments, we plan the

integration of a miniaturised reference electrode into the developed microchannel set-up.

Acknowledgement

The authors thank the Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen (Germany) for financial support.

References

- [1] P. Grindler, *Chemische Sensoren*, Springer, Berlin, 2003.
- [2] Y.I. Tur’yan, Microcells for voltammetry and stripping voltammetry, *Talanta* 44 (1997) 1–13.
- [3] E. L’Hostis, Ph.E. Michel, G.C. Fiaccabrino, D.J. Strike, N.F. de Rooij, M. Koudelka-Hep, Microreactor and electrochemical detectors fabricated using Si and Epon SU-8, *Sens. Actuators B* 64 (2000) 156–162.
- [4] J. Zhang, K.L. Tan, H.Q. Gong, Characterization of the polymerization of SU-8 photoresist and its applications in micro-electromechanical systems (MEMS), *Polym. Test.* 20 (2001) 693–701.
- [5] C. Chaneliere, J.L. Autran, R.A.B. Devine, B. Bolland, Tantalum pentoxide (Ta_2O_5) thin films for advanced dielectric applications, *Mater. Sci. Eng.* 22 (1998) 269–322.
- [6] E. Atanassova, D. Spassov, Electrical properties of thin Ta_2O_5 films obtained by thermal oxidation of Ta on Si, *Microelectron. Reliab.* 38 (1998) 827–832.
- [7] C. Batic, H. Jansen, A. Campitelli, S. Borgs, Ta_2O_5 as gate dielectric material for low-voltage organic thin-film transistors, *Organ. Electron.* 3 (2002) 65–72.
- [8] A. Poghosian, M. Thust, P. Schroth, A. Steffen, H. Lüth, M.J. Schöning, Penicillin detection by means of silicon-based field-effect structures, *Sens. Mater.* 13 (2001) 207–223.
- [9] A. Poghosian, T. Yoshinobu, A. Simonis, H. Ecken, H. Lüth, M.J. Schöning, Penicillin detection by means of field-effect based sensors: EnFET capacitive EIS sensor or LAPS? *Sens. Actuators B* 78 (2001) 237–242.
- [10] M.J. Schöning, O. Glück, M. Thust, Electrochemical methods for the determination of chemical variables in aqueous media, in: J.G. Webster (Ed.), *The Measurement, Instrumentation and Sensors Handbook*, CRC Press, 1999, pp. 70/1–70/49.
- [11] M. Thust, M.J. Schöning, J. Vetter, P. Kordos, H. Lüth, A long-term stable penicillin-sensitive potentiometric biosensor with enzyme immobilised by heterobifunctional crosslinking, *Anal. Chim. Acta* 323 (1996) 115–121.
- [12] T. Yoshinobu, H. Ecken, A. Poghosian, A. Simonis, H. Iwasaki, H. Lüth, M.J. Schöning, Constant-current-mode LAPS (CLAPS) for the detection of penicillin, *Electroanalysis* 13 (2001) 733–736.
- [13] M.J. Schöning, D. Brinkmann, C. Demuth, A. Poghosian, CIP (cleaning-in-place)-suitable ‘non-glass’ pH sensor based on a Ta_2O_5 gate EIS structure, *Technical Digest of Eurosensors XVIII*, Rome 12–15 September 2004, pp. 857–860.
- [14] D. Brinkmann, Herstellung und Charakterisierung von pH-Transducerschichten auf der Basis von Ta_2O_5 für chemische Sensoren, Diplomarbeit, FH Aachen, Div. Jülich, 2002.
- [15] D. Kwon, B. Cho, C. Kim, B. Sohn, Effects of heat treatment on Ta_2O_5 sensing membrane for low drift and high sensitivity pH-ISFET, *Sens. Actuators B* 34 (1996) 441–445.
- [16] A. van den Berg, P. Bergveld, D.N. Reinhoudt, E.J.R. Sudhölter, Sensitivity control of ISFET’s by chemical surface modification, *Sens. Actuators B* 8 (1985) 129–148.
- [17] M. Thust, Entwicklung von potentiometrischen Chemo-und Biosensoren durch Abscheidung von organischen Schichten auf

ionensensitiven Silizium-Feldeffektstrukturen, Dissertation, RWTH Aachen, 1997.

- [18] M. Thust, M.J. Schöning, P. Schroth, Ü. Malkoc, C.I. Dicker, A. Steffen, P. Kordos, H. Lüth, Enzyme immobilisation on planar and porous silicon substrates for biosensor applications, *J. Mol. Catal. B: Enzym.* 7 (1999) 77–83.

Biographies

M.J. Schöning was born in Bruchsal, Germany, in 1962. He received his diploma in electrical engineering in 1989 and PhD in electrical engineering in 1993, both from the Technical University (TH), Karlsruhe. In 1989, he joined the Institute of Radiochemistry at the Research Center, Karlsruhe, Germany. Since 1993, he has been with the Institute of Thin Films and Interfaces at the Research Center Jülich, and since 1999 he has been a professor for applied physics at the University of Applied Sciences Aachen, Division Jülich, Germany. His research subjects concern silicon-based chemical and biological sensors, thin film techniques, solid-state physics, semiconductor devices and microsystem technology.

N. Näther was born in Düsseldorf, Germany, in 1975. He received his diploma in 2003 in applied physics from the University of Applied Sciences Aachen, Division Jülich. He started his PhD thesis in 2004. His research subjects concern chemical sensors, gas phase sensors and microsystem technology.

A. Poghossian was born in Yerevan, Armenia, 1949. He received PhD in solid-state physics from the Leningrad Electrotechnic Institute, Russia, 1978, and the DSc (engineering) degree in solid-state electronics and microelectronics from the State Engineering University of Armenia, Yerevan, in 1995. He is a member of the New York Academy of Sciences. He was both an associate professor at State Engineering University of Armenia and a director of Microsensor Ltd., Yerevan, from 1991 to 1996. Since 1996, he has been a professor at the University of Management and Information, Yerevan. Since 1998, he has been with the Institute of Thin Film and Ion Technology at the Research Center Jülich, and since 2004 with the University of Applied Sciences Aachen, Germany. His research interests are in the areas of solid-state chemical and biomedical sensors, sensor materials and microsystem technology.

M. Koudelka-Hep received BSc in chemistry in 1974 and PhD in 1978 at the University of Geneva. After a 4-year position of a maître-assistant also at the University of Geneva, she worked as a senior research assistant in the chemical sensor group of CSEM from 1984 to 1986. Since mid-1986, she has been working at the Institute of Microtechnology of the University of Neuchâtel in the ‘Sensors, Actuators and Microsystem’ group. Currently, she is an associate professor at the IMT where she is heading the activities in the field of micro(bio)electrochemistry. Her main research interest is in electrochemical sensors, biosensors and microelectrode arrays using Si-based technology with applications in environmental and biomedical areas.

C.9. *Proc. 5th Int. Conference on Semiconductor Micro- and Nanoelectronics(2005)*

Poghossian, A.; Näther, N.; Platen, J.; Abouzar, M.H.; Schöning, M.J., „Marriage“ of biomolecules and silicon field-effect devices, *Proc. 5th Int. Conference on Semiconductor Micro- and Nanoelectronics*, Agveran (Armenia) 16-19 September (2005) 7-11.

“Marriage” of biomolecules and silicon field-effect devices

A. Poghossian^{1,2}, N. Näther¹, J. Platen¹, M.H. Abouzar^{1,2} and M.J. Schöning^{1,2}

*¹University of Applied Sciences Aachen, Laboratory for Chemical Sensors and Biosensors, Division
Jülich, Germany*

²Institute of Thin Films and Interfaces, Research Centre Jülich, Germany

1. Introduction

A major driving force behind the significant increase of interest and research in biosensors has been the attraction to couple the unique recognition and signal-amplification abilities of biomolecules and living biological systems, that have been developed and optimised during millions of years of evolution, with an artificial man-made signal detection and amplification system. Such functional hybrid systems (i.e., the “marriage” of biomolecules and silicon chips) might allow not only a creation of sensors with new unique functional and application possibilities but can also be very useful in fundamental research. In this context, the integration of the chemical or biological recognition element together with a semiconductor field-effect device (FED), like ISFET (ion-sensitive field-effect transistor), capacitive EIS (electrolyte-insulator-semiconductor) sensor and LAPS (light-addressable potentiometric sensor), is one of the most attractive approaches [1].

This paper gives a survey on different types of (bio-)chemically modified FED (BioFED) that have been recently developed in our Laboratory at the Aachen University of Applied Sciences (Jülich, Germany) in collaboration with the Research Centre Jülich.

2. BioFED principle

A BioFED can be simply constructed by modifying the gate of the field-effect devices or coupling it with different biological recognition elements as schematically shown in Fig. 1. Different types of biologically sensitive materials of various complexity can be applied as recognition elements, including either biological molecular species (e.g., enzyme, multi-enzyme system, antibody, antigen, protein, or DNA (deoxyribonucleic acids)) or living biological systems (e.g., cell, plant, tissue slice, intact organ or whole organism). The overall biological recognition system selectively recognises a particular biological molecule to be detected and translates the information from the (bio-)chemical domain, typically an analyte concentration, into a chemical or physical signal. In BioFEDs, the charge (or potential) effect is used to transduce these recognising phenomena. As a result, the transfer characteristics of the ISFET or capacitance-voltage curve of the EIS sensor or photocurrent-voltage response of the LAPS are shifted along the voltage axis.

Different types of (bio-)chemical sensors sensitive towards various ions (H^+ , K^+) and analytes (penicillin, glucose, organophosphate pesticides, alliin, polyelectrolytes, DNA, etc.) as well as physical

sensors have been developed in our laboratory using the ISFET, EIS structure or LAPS as transducer [2-3]. Some examples of recent developments are described in the following sections.

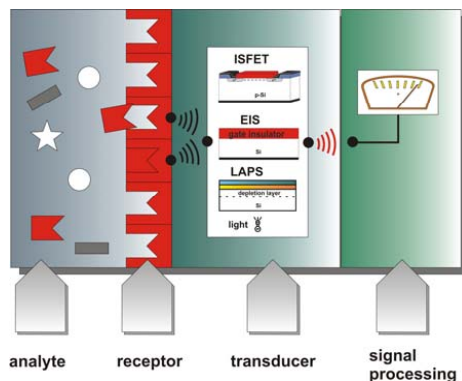


Fig. 1. BioFED principle (schematically).

3. Sensing both (bio-)chemical and physical quantities using the same transducer

A modular concept and so-called “(bio-)chemical and physical sensing using the same transducer principle” approach has been applied to develop an ISFET-based multi-parameter system for the detection of three (bio-)chemical (pH, K^+ and penicillin concentrations) and five physical quantities (temperature, flow velocity, flow direction, diffusion coefficient of ions and liquid level) using only four ISFETs and an ion generator [3-6]. In this system, the same (bio-)chemical sensor (i.e., the ISFET) also serves as a physical sensor. Consequently, the number of detectable (bio-)chemical/physical parameters can be significantly higher (eight) than the number of sensors (four) present in the system („high order“ system).

4. Micromachined flow-through cell with wafer-level-integrated capacitive EIS sensor

An integration of microsensors with microfluidic components onto one chip is an important task in the development of modern miniaturised systems for (bio-)chemical analysis, like like μ TAS (micro total analysis system) and lab-on-chip devices. Therefore, a micromachined flow-through microcell with an integrated capacitive EIS sensor was realised by combining Si and SU-8 technologies [7]. Fig. 2 represents a schematic of the technological steps (a) and layout (b) of the micromachined flow-through microcell with integrated EIS sensor. After preparation of the Ta_2O_5 - SiO_2 -Si EIS structure, the flow-through channel has been formed in a SU-8 resist layer directly on top of the EIS structure. In addition, two thin-film Pt microelectrodes have been also integrated onto the same chip, which can be utilised for additional amperometric measurements or serve as a H^+ - or OH^- -ion generator in flow-velocity measurements. The characterisation of the integrated EIS sensors in a pH- and penicillin-sensitive sensor configuration in flow-through and FIA (flow-injection analysis) modes has demonstrated a comparable sensitive behaviour as for the current single pH- and penicillin-sensitive EIS sensors.

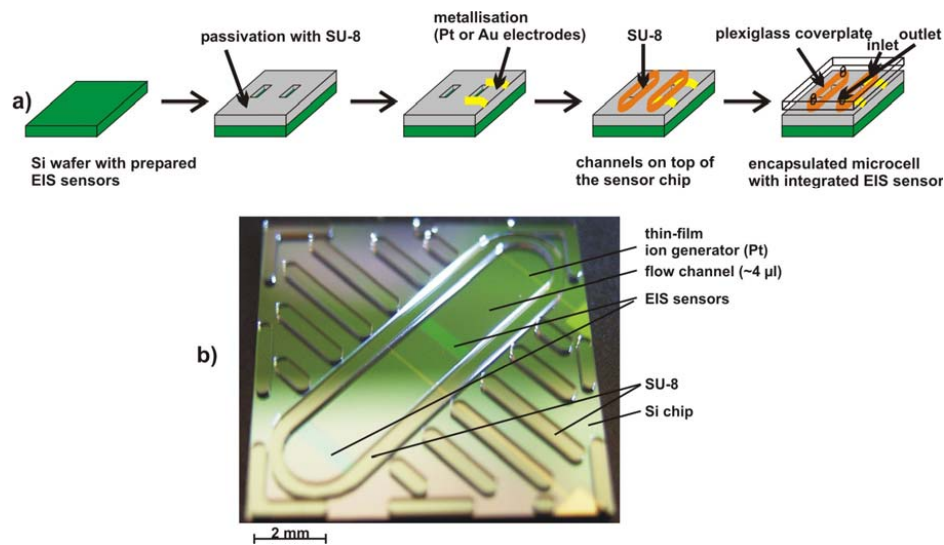


Fig. 2. Schematic of the technological steps (a) and layout (b) of the micromachined flow-through microcell with integrated EIS sensor.

5. Nanostructuring using conventional photolithography and layer-expansion techniques

The fabrication of structures on nano-scale level has been of great interest not only as a possibility for increasing the device packing density, but also due to the creation of a new class of nanoelectronic devices and nano-sensors. Recently, we have proposed a new and simple method for preparing nanostructures and nano-devices (nano-gaps, nano-electrodes, nano-channels, etc.) [8]. The method combines the photolithography and the layer expansion techniques, which is based on a complete conversion of the photolithographically patterned metal layer to a metal-oxide mask using the thermal oxidation process. As an example, Fig. 3 shows the scanning electron microscopy picture of the prepared channel (slit) with a width of 120 nm. The original width of the slit before the oxidation of the photolithography patterned Ta layer to Ta_2O_5 was 1400 nm. By using this technique, the pattern size resolution of conventional photolithography can be scaled down to nanometer dimensions. In addition, different (bio-)chemical nano-sensors can be realised by coupling or immobilising various chemical and biological recognition elements onto the already prepared nanostructures.

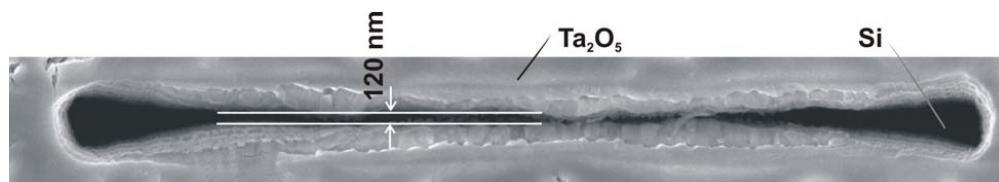


Fig. 3. Nanostructuring using conventional photolithography and layer-expansion techniques.

6. Detection of charged macromolecules (polyelectrolytes and DNA) with EIS sensor

The possibility of a label-free electrical detection of the interaction, adsorption and binding of charged macromolecules (e.g., DNA, proteins) at the solid-liquid interface using semiconductor field-effect sensors offers a new approach for the creation of DNA arrays and protein chips with direct electrical readout for a fast, simple and low-cost analysis.

Two types of capacitive EIS sensors consisting of n-Si-SiO₂ and p-Si-SiO₂-Ta₂O₅ structures have been utilised for monitoring layer-by-layer adsorption of charged macromolecules (polyelectrolytes (PE), DNA). As an example, Fig. 4 shows the potential shifts for a capacitive p-Si-SiO₂-Ta₂O₅ EIS structure evaluated from the capacitance-voltage curves as a function of the adsorbed PE layer number. In first approach, the observed alternating potential shifts (~25-35 mV) can be attributed to the PE charge over-compensation effect that occurs with the adsorption of each additional oppositely charged PE layer. Similar potential shifts in the capacitance-voltage curves have also been observed for an n-Si-SiO₂ structure after immobilisation of single-stranded DNA (ssDNA) molecules onto a silanised SiO₂ surface using linker molecules (Fig. 5).

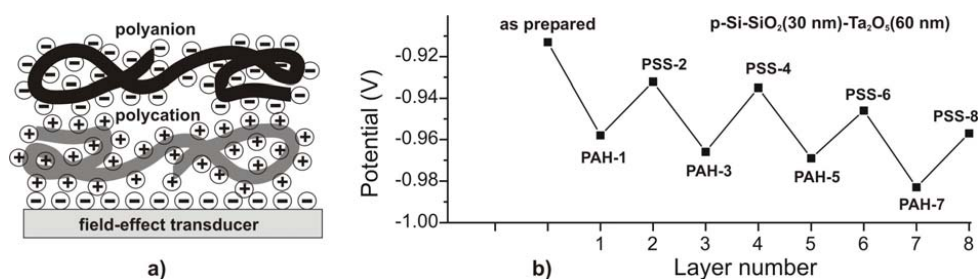


Fig. 4. Schematic of a layer-by-layer adsorption of PE (a) and potential shift of an EIS sensor evaluated from capacitance-voltage curves as a function of the PE layer number of a negatively charged anionic Poly(sodium 4-styrene sulfonate) (PSS) and a positively charged cationic Poly(allylamine hydrochloride) (PAH).

The obtained results demonstrate the feasibility of the EIS structures for studying effects induced in field-effect sensors by the layer-by-layer adsorption of charged macromolecules. Nevertheless, the response mechanism is not yet clear in detail. Following possible mechanisms for explanation of the experimental observed effects could be suggested: change in the flat-band voltage of an EIS structure induced by the intrinsic charge of the adsorbed macromolecules; change in the ion concentration (including proton concentration) in the intermolecular spaces and pores [9]; impedance effect of the adsorbed layer.

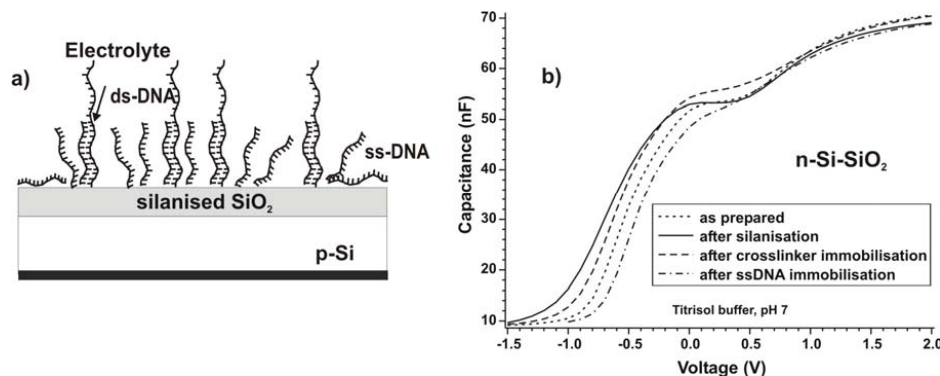


Fig. 5. DNA sensor based on an EIS structure: a) schematic, b) capacitance-voltage curves of EIS structure as prepared, after silanisation, linker molecules and ssDNA immobilisation, respectively.

References

1. M.J. Schöning, A. Poghossian, *Analyst*, v. 127, 1137 (2002).
2. M.J. Schöning, *Sensors*, v. 5, 126 (2005).
3. A. Poghossian, M.J. Schöning, *Electroanalysis*, v. 16, 1863 (2004).
4. A. Poghossian, M.J. Schöning, P. Schroth, J.W. Schultze, H. Lüth, German Patent 19901041.
5. A. Poghossian, J.W. Schultze, M.J. Schöning, *Sens. Actuators B*, v. 91, 83 (2003).
6. A. Poghossian, M.J. Schöning, in "Integrated Analytical Systems" (Ed. S. Alegret), Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2003, pp. 587-623.
7. M.J. Schöning, N. Näther, V. Auger, A. Poghossian, M. Koudelka-Hep, *Sens. Actuators B*, v. 108, 986 (2005).
8. A. Poghossian, M.J. Schöning, patent Application, WO 2005/010973 A1.
9. A. Poghossian, A. Cherstvy, S. Ingebrandt, A. Offenhäusser, M.J. Schöning, *Sens. Actuators B*, 2005, in press.

Resume

"Marriage" of biomolecules and silicon field-effect devices

A. Poghossian^{1,2}, N. Näther¹, J. Platen¹, M.H. Abouzar^{1,2} and M.J. Schöning^{1,2}

¹University of Applied Sciences Aachen, Laboratory for Chemical Sensors and Biosensors, Jülich, Germany

²Institute of Thin Films and Interfaces, Research Centre Jülich, Germany

Different types of (bio-)chemical and physical sensors have been developed using the ISFET, EIS structure or LAPS as transducer. A multi-parameter sensor system for the detection of eight physical and (bio-)chemical quantities in liquids has been realised using the ISFET as basic transducer for all kinds of sensors. A micromachined flow-through microcell with an integrated EIS sensor has been developed and tested for pH and penicillin detection. In addition, capacitive EIS sensors have been applied for monitoring of an adsorption of charged biomolecules. A new and simple method for fabrication of different nanostructures and nano-sensors using conventional photolithography and layer-expansion techniques has been demonstrated.

C.10. *Technical Digest Eurosensors XVIII* (2004)

Yoshinobu, T.; Yasuhito, U.; Iwasaki, H.; Näther, N.; Schöning, M.J.; Koudelka-Hep, M., Applications of the light-addressable potentiometric sensor to microfluidic devices, *Technical Digest Eurosensors XVIII*, ISBN 88-7621-282-5, Rome (Italy) 12-15 September (2004) 434-437.

Application of the light-addressable potentiometric sensor to microfluidic devices

Tatsuo Yoshinobu¹, Yasuhito Ui¹, Hiroshi Iwasaki¹,
Niko Näther², Michael J. Schöningh^{2,3}, Milena Koudelka-Hep⁴

¹ ISIR, Osaka University, 8-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567-0047, Japan

² University of Applied Sciences Aachen, Division Jülich, Ginsterweg 1, 52428 Jülich, Germany

³ ISG-2, Research Centre Jülich, 52425 Jülich, Germany

⁴ Institute of Microtechnology, University of Neuchâtel, Jaquet-Droz 1, 2007 Neuchâtel, Switzerland

Summary: The principle of the light-addressable potentiometric sensor (LAPS) was applied to the measurement of pH distribution in microfluidic devices. A microchannel was constructed on the sensing surface of LAPS, which was scanned with a laser beam to measure the pH distribution and pH change in the microchannel.

Keywords: microfluidic device, LAPS, imaging, pH

1 Introduction

Microfluidic devices such as Lab-on-a-chip and μ TAS are expected to reduce the total time and cost of analysis as well as the amount of the solution and reagents required for measurement. For the detection and quantification of chemical species in the microchannels, optical methods are widely used. Especially, the fluorescence method is advantageous for its high sensitivity and the possibility of imaging. On the other hand, semiconductor-based chemical sensors such as an ion-sensitive field-effect transistor (ISFET) can be also embedded in the microfluidic devices for label-free measurement of chemical species.

In this study, the principle of the light-addressable potentiometric sensor (LAPS) [1,2] is applied to the label-free measurement of the spatial distribution and temporal change of pH in the microfluidic devices. A microchannel is built on the LAPS surface, and a focused laser beam is used to address an arbitrary point on the LAPS surface, where the local value of pH is measured and recorded [3]. One of the advantages of the LAPS is that any point on the sensing surface can be independently accessed. Unlike in the case of ISFETs, where the transistor structures must be fabricated in alignment with the microchannels, the LAPS measurement requires no device structures on the surface. Therefore, any point in the microchannel becomes measurable, simply by constructing the microchannel on the LAPS surface.

2 Measurement principle

The LAPS belongs to a family of the semiconductor-based chemical sensors that make use of the field effect in the electrolyte - insulator - semiconductor (EIS) system [4,5]. Figure 1 shows the configuration of the conventional LAPS. A

depletion layer is induced in the semiconductor Si substrate by a reverse bias voltage applied to the EIS structure. The width and the capacitance of the depletion layer respond to the ion concentration of the solution in contact with the sensing surface. Instead of directly measuring the capacitance as in the case of the capacitive EIS sensor, the LAPS is illuminated with a modulated light and the ac photocurrent is measured to determine the ion concentration.

The LAPS measurement is position-specific, in the sense that the measured area is defined by illumination. If a focused laser beam is used as the light source, the diameter of the measured spot can be made smaller than 100 μm or the width of a microchannel. Therefore, LAPS is expected to be applicable to spatially resolved measurement of ion concentrations in a microchannel.

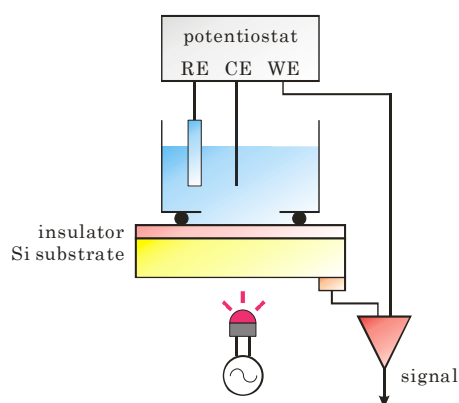


Fig. 1. Configuration of the conventional LAPS.

3 Measurement system

The pH sensor plate used in this study has a layer structure of n-Si/SiO₂/Si₃N₄, 17.5×17.5 mm² in size and 100 μm in thickness. The sensor plate has an ohmic contact formed at the edge of the rear surface. The microchannel was fabricated with polydimethylsiloxane (PDMS) using a SU-8 mold, which was prepared on a glass substrate using a photomask. The typical dimensions of the microchannels were 300 - 600 μm in width and 100 - 200 μm in depth.

In the LAPS measurement, the ac photocurrent flows through the solution, and therefore, the signal becomes smaller if the impedance of the solution is high. This problem becomes more serious in the case of microchannels, because the current path is narrow and long. In some cases, a thin gold film was evaporated in vacuum onto the ceiling of the microchannel using a metal mask, in order to avoid the influence of the impedance along the microchannel.

Figure 2 shows a piece of PDMS with a Y-shaped microchannel. The size of the PDMS piece is 25×25×6 mm³, and it has inlet and outlet holes with a diameter of 1 mm.

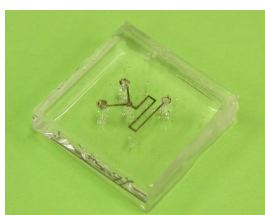


Fig. 2. An example of a Y-shaped microchannel fabricated with the SU-8/PDMS technology.

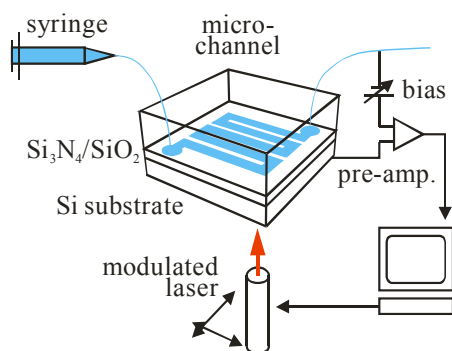


Fig. 3. Configuration of the LAPS measurement system with a microchannel on the sensing surface.

The PDMS piece was brought into contact with the LAPS surface to form a microchannel. Figures 3 and 4 show the schematic drawing and a picture of the LAPS measurement system combined with a microchannel.

The solution is injected into the microchannel from a syringe. A dc bias voltage is applied between the solution and the Si substrate, which is illuminated by a laser beam modulated at 10 kHz. The laser beam is focused with an objective lens, which moves in the XY plane. The laser diode, the focusing optics and the XY scan stage are installed under the sensor plate. The ac photocurrent is amplified and recorded by the PC, which also controls the XY scan.



Fig. 4. The LAPS measurement system with a scanning mechanism.

4 Imaging of the solution

When the LAPS measurement system is operated in the imaging mode, the ac photocurrent is recorded during a laser scan under a fixed bias voltage. In the case of n-Si, higher pH value results in larger amplitude of ac photocurrent, and therefore, the two-dimensional mapping of the photocurrent gives a pH image. The scanned area is usually 5.12×5.12 mm² or 10.24×10.24 mm² and the number of pixels is 128×128 or 256×256 with the distance between two adjacent pixels in the range of 20 - 80 μm. The measurement time for each pixel is typically 10 ms, and the total time required for acquisition of one image is 3 to 11 minutes.

Figure 5 shows a series of photocurrent images during the injection of pH buffer into a meander pattern of microchannel. The injection of the solution was interrupted for each measurement. The

brightness of each pixel in the image corresponds to the amplitude of the ac photocurrent.

It is observed that the photocurrent is detected only in the region filled with the solution. In this experiment, the bias voltage was applied to the solution near the inlet at the upper left corner. A close inspection of images reveals that the photocurrent becomes smaller with the distance from the inlet, due to the impedance of the solution along the microchannel.

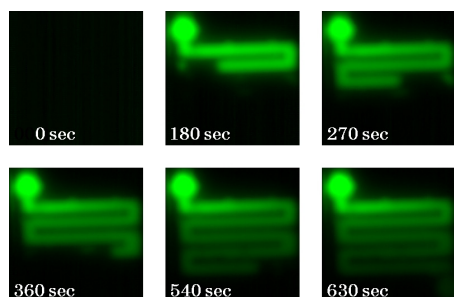


Fig. 5. A series of photocurrent images of the channel during the injection of pH buffer.

Figure 6 (a) shows a photocurrent image of a Y-shaped microchannel with two branches filled with pH4 and pH10 buffer solutions, respectively. The left branch with pH4 is darker than the right branch with pH10, which is consistent with the characteristics of n-Si LAPS.

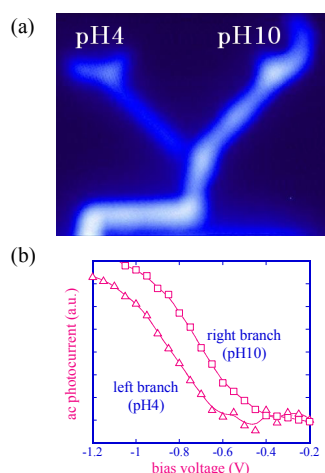


Fig. 6. (a) The photocurrent image of the microchannel with two branches filled with pH4 and pH10 buffer solutions. (b) Current-voltage curves for the left branch (pH4) and the right branch (pH10).

Figure 6 (b) shows the current-voltage curves measured on the left and right branches, respectively. A shift along the voltage axis is observed.

5 Recording of pH change

Due to the low sampling rate of the LAPS, acquisition of an image is rather time consuming. For certain applications, the imaging mode may be too slow. In this case, it is possible to measure the pH values only at several points of interest in the microchannel.

Figure 7 shows an example of temporal recording of the photocurrent at a fixed point in the microchannel. During this measurement, the position of the laser beam was fixed, and different pH buffer solutions were successively injected into the microchannel.

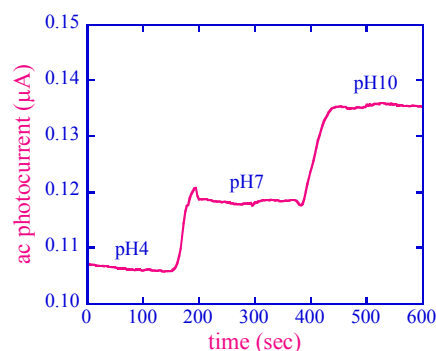


Fig. 7. Recording of the pH change at a fixed point in the microchannel.

If the measurement is carried out only at a single point, as in the present case, it is also possible to operate the LAPS in the constant-current mode [6], in which the variation of the potential (and therefore the pH value) can be directly read out.

6 Conclusion

These results suggest the applicability of LAPS as an additional potentiometric sensing element in the microfluidic devices. Since the LAPS measurement can be carried out at an arbitrary point on the flat surface, any position in the microchannel built on the LAPS surface is measurable.

By modifying the sensing surface, it is possible to measure not only pH, but also other ion species [7,8] in the microchannel.

The use of a thin-film amorphous Si LAPS [9,10], which is translucent, may be advantageous for combination of the present method with the fluorescence measurement in microfluidic devices.

Acknowledgments

This work was partially supported by the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology of Japan (Grant-in-Aid for Scientific Research), the Foundation for Biomedical Research and Innovation, Kobe, Japan and by the Ministry for Science and Research of Nordrhein-Westfalia, Germany.

References

1. D. G. Hafeman, J. Wallace Parce and H. M. McConnell; *Science*, 240 (1988), pp 1182-1185.
2. J. C. Owicki, L. J. Bousse, D. G. Hafeman, G. L. Kirk, J. D. Olson, H. Garret Wada and J. Wallace Parce; *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.*, 23 (1994), pp 87-113.
3. M. Nakao, T. Yoshinobu and H. Iwasaki; *Sensors and Actuators B*, 20 (1994), pp.119-123.
4. M. J. Schöning, A. Poghossian, T. Yoshinobu, and H. Lüth; *Proc. SPIE*, 4205 (2001), pp. 188-198.
5. A. Poghossian, T. Yoshinobu, A. Simonis, H. Ecken, H. Lüth and M. J. Schöning; *Sensors and Actuators B*, 78 (2001), pp.237-242.
6. T. Yoshinobu, H. Ecken, A. Poghossian, A. Simonis, H. Iwasaki, H. Lüth and M. J. Schöning; *Electroanalysis*, 13 (2001), pp. 8-9.
7. Y. Mourzina, T. Yoshinobu, J. Schubert, H. Lüth, H. Iwasaki and M. J. Schöning; *Sensors and Actuators B*, 80 (2001), pp.136-140.
8. Yu. Ermolenko, T. Yoshinobu, Yu. Mourzina, K. Furuichi, S. Levichev, M. J. Schöning, Yu. Vlasov and H. Iwasaki; *Talanta*, 59 (2003), pp. 785-795.
9. W. Moritz, T. Yoshinobu, F. Finger, S. Krause, M. J. Schöning; *Proc. 17th European Conference on Solid-State Transducers (Eurosensors XVII), Guimarães, Portugal, September 21-24, 2003*, pp.83-84 (MP4).
10. T. Yoshinobu, M. J. Schöning, F. Finger, W. Moritz and H. Iwasaki; *Proc. 17th European Conference on Solid-State Transducers (Eurosensors XVII), Guimarães, Portugal, September 21-24, 2003*, pp.149-152 (MP24).

C.11. *Biomedizinische Technik* (2004)

Näther, N.; Auger, V.; Poghossian, A.; Koudelka-Hep, M.; Schöning, M.J., A miniaturized flow-through cell in SU-8 technique for EIS sensors, *Biomedizinische Technik* 49 (2) (2004) 994-995.

A MINIATURIZED FLOW-THROUGH CELL IN SU-8 TECHNIQUE FOR EIS SENSORS

N. Näther^{1,2,3}, V. Auger³, A. Poghosian², M. Koudelka-Hep³ and M.J. Schöning^{1,2}

¹University of Applied Sciences Aachen, Division Jülich, Laboratory for Chemical Sensors and Biosensors, Ginsterweg 1, 52428 Jülich, Germany

²Institute of Thin Films and Interfaces, Research Centre Jülich, 52425 Jülich, Germany

³University of Neuchâtel, Institute of Microtechnology, Rue Jaquet-Droz 1, 2007 Neuchâtel, Switzerland

m.j.schoening@fz-juelich.de

Abstract—In process technology, environmental analysis and medical technology, more frequently miniaturised analysis systems are used [1]. For this, the integration of microsensors with microfluidic components onto one chip represents an important task in developing such modern miniaturised systems for (bio-)chemical analysis. In this work, a miniaturised flow-through cell with an integrated capacitive EIS (Electrolyte-Insulator-Semiconductor) structure has been fabricated at wafer level using the combination of silicon and SU-8 techniques. pH measurements have been performed under flow-through conditions. Moreover, the enzyme, penicillinase has been immobilised to detect penicillin.

Keywords—SU-8 technique, EIS structures, microcell, flow-through, Ta_2O_5

Introduction

Nowadays, the development of microsensors combined with microfluidic components onto one chip represents an important task in modern miniaturised systems for (bio-)chemical analysis. Especially, the integration of well-investigated microsensors, like ISFET's, LAPS, etc. in such 'Lab-on-a-Chip' analysis systems is an effort to combine low-cost production with good performance sensing. Representative for different chemical sensors, well-known EIS (Electrolyte-Insulator-Semiconductor) structures have been used. Tantalum pentoxide was used once because of its very good chemical stability, the well-known pH behaviour and on the other hand, because of the usage in microelectronic devices. Due to the application of Ta_2O_5 , an assignment in microelectronic devices is possible [2]. On top of these structures, channels have been deposited by means of SU-8 technique in order to realise a microcell. SU-8 is a negative photoresist with good qualities, like chemical resistance, high aspect ratio as well as mechanical and dielectric behaviour [3,4]. The channels have been covered with plexiglass plates, in which holes for inlet and outlet have been drilled. The pH sensitivity has been investigated under flow-through conditions. As an example for (bio-)chemical measurements, penicillinase has been deposited onto the sensor chip in the channel geometries to detect penicillin in aqueous solutions.

Experimental

The EIS structure in Fig. 1 is made up of p-doped silicon, on which a 30 nm SiO_2 layer has been oxidised. Upon this, 30 nm of Ta has been deposited by means of e-beam evaporation, which is fully oxidised to a 60 nm thick Ta_2O_5 layer. As backside contact, 300 nm Aluminium has been deposited.

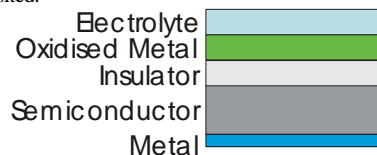


Fig. 1: EIS structure with Ta_2O_5 (oxidised metal) as pH-sensitive layer.

On top of the EIS structure, eight different channel layouts with and without passivation layer and metallisation, shown in Fig. 2, have been build-up with SU-8 technique. The resist is deposited by means of spin-coating on top of the EIS structure and the channels are developed through a mask.

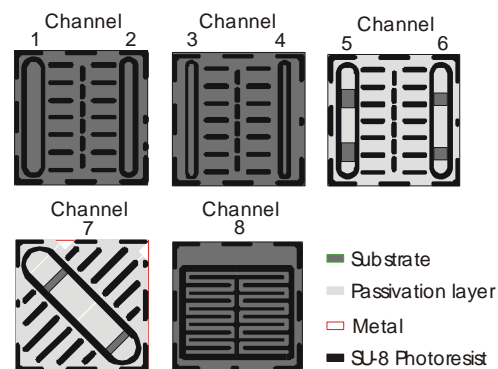


Fig. 2: Layout 1 to 8, used in this work. Different channel geometries have been chosen, with and without passivation layer and metallisation, respectively.

The sensor structures including the channels are covered with plexiglass plates, which are fixed with a glue. In these cover plates, holes have been drilled, in which tubes for inlet and outlet have been stuck. For electrochemical characterisation, the inlet has been plugged to a pump and the outlet was connected to a waste container. For the investigation of the pH sensitivity, an additional Ag/AgCl reference electrode was applied in the waste container. Capacitance/Voltage (C/V) measurements have been performed under flow-through conditions. The characteristic C/V curve is shifted due to a pH change. In **Constant Capacitance (ConCap)** measurements, the capacitance is fixed at a constant value of about 60% of the maximum capacitance. This is the region of the C/V curve with the highest slope, so that a precise controlling of the capacitance can be achieved. The readout of the measurement principle is the shift of the applied bias voltage. Finally, penicillinase has been immobilised in channels with geometries 5 and 6 on top of the pH-sensitive transducer chip. The penicillin sensitivity has been investigated with the same set-up than that for pH measurements.

Results and Discussion

The volumes of the developed microcells varied from 0.3–1.6 μl . All pH measurements have been performed with an average flow rate of 1 ml/min. The C/V curves obtained are recorded in Polymix Puffer, pH 7. Typical C/V curves of the EIS structures with the different channel layouts are presented in Fig. 3. The bias voltage range is between -2 V to 0.5 V . The maximum capacitances in the accumulation area of the eight layouts possess a linear dependence of the sensitive area, which varies from 2 to 8.2 mm^2 .

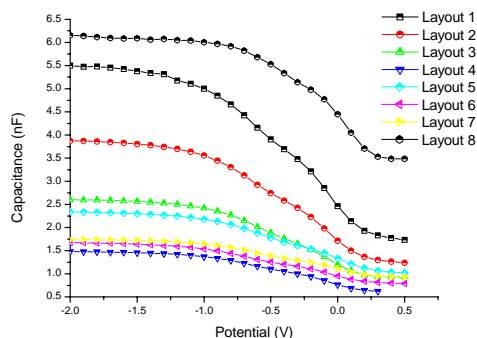


Fig. 3: Typical C/V curves of EIS structures with the eight different channel geometries.

In Fig. 4, a characteristic ConCap measurement of an EIS structure is depicted. The measurement is accomplished in Polymix Puffer with different pH values from pH 4 to pH 9. Calibration points have been recorded after three minutes in the appropriate solution. The ConCap curve shows well-formed steps of the different pH values. The EIS structures with the different channel layouts shows a high, nearly-Nernstian

sensitivity of 58 mV/pH and a small standard deviation of 0.7–1.8 mV/pH, independent of the layout used. The results show a good correlation to those obtained with sensor structures that are measured in a static operation mode without flow-through conditions [5].

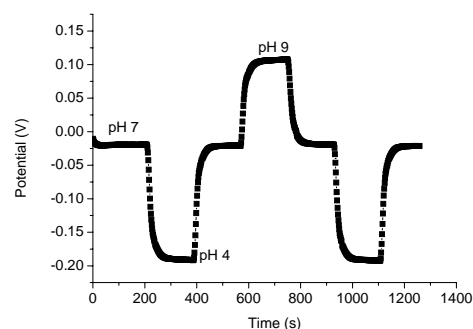


Fig. 4: Typical ConCap measurement of an EIS-structure with SU-8 channel. The steps of the different pH solutions are highly developed.

Finally, first penicillin measurements have been performed with concentrations of 1 to 10 mmol in Polymix Puffer, pH 8. Measurements have been carried out with immobilised enzyme in the half and complete channel, respectively. The achieved sensitivity was found to be about 110 mV/dec.

The microfluidic devices showed a good performance over more than 90 days in permanent contact with the analyte to be detected.

Acknowledgements

The authors gratefully thank the Ministerium für Wissenschaft und Forschung NRW for the financial support.

References

- [1] P. Grindler: *Chemische Sensoren*, Berlin, Springer, 2003.
- [2] C. Chaneleire, J.L. Autran, R.A.B. Devine, B. Balland: Tantalum pentoxide (Ta_2O_5) thin films for advanced dielectric applications, *Materials Science and Engineering*, R22, pp. 269–322, 1998.
- [3] E.L'Hostis, Ph.E. Michel, G.C. Fiaccabrino, D.J. Strike, N.F. de Rooij, M. Koudelka-Hep: Microreactor and electrochemical detectors fabricated using Si and Epon SU-8, *Sensors and Actuators B*, vol. 64, pp. 156–162, 2000.
- [4] J. Zhang, K.L. Tan, H.Q. Gong: Characterization of the polymerization of SU-8 photoresist and its applications in micro-electro-mechanical systems (MEMS), *Polymer Testing*, vol. 20, pp. 693–701, 2001.
- [5] D. Brinkmann, Diploma Thesis, University of Applied Sciences Aachen, Dept. Jülich, (2002).

D. Tagungsbeiträge

Workshop „Engineering of Functional Interfaces EnFI 2008“

Investigation of different catalytically active and passive materials for realising a hydrogen peroxide gas sensor

Näther, N.; Henkel, H.; Schneider, A.; Schöning, M.J.

14. Fachtagung „Sensoren und Messsysteme“ des VDI (2008)

H₂O₂-Konzentrationsbestimmung für die Prozessgasanalytik mittels eines kalorimetrischen Sensoraufbaus

Näther, N.; Berger, J.; Emmerich, R.; Friedrich, P.; Henkel, H.; Schneider, A.; Schöning, M.J.

1. Graduate Symposium, Aachen University of Applied Sciences (2008)

Development of a hydrogen peroxide gas sensor for industrial processes

Näther, N.; Keusgen, M.; Schöning, M.J.

Materials Research Society - Fall Meeting (2007)

A novel gas-phase hydrogen peroxide sensor basing on a combined physical/chemical transduction mechanism

Näther, N.; Emmerich, R.; Berger, J.; Friedrich, P.; Henkel, H.; Schneider, A.; Schoening, M.

8. Dresdner Sensor-Symposium (2007)

Entwicklung einer kalorimetrischen H_2O_2 -Gassensoranordnung für die Prozesskontrolle

Näther, N.; Berger, J.; Emmerich, R.; Friedrich, P.; Henkel, H.; Schneider, A.; Schöning, M.J.

The 6th International Symposium on Electrochemical Micro & Nano System Technology (EMNT2006)??????????

(Bio-)chemical sensing based on a field-effect-transducer platform: scaling down from EIS sensor and LAPS over ISFET to nano-scale devices

Poghossian, A.; Kloock, J.; Näther, N.; Rolka, D.; Turek, M.; Wagner, T.; Schöning, M.J.

Symposium „Lab-on-Microchip“ (2005)

Multi-parameter sensing of both physical and (bio-)chemical quantities using the same transducer principle

Näther, N.; Poghossian, A.; Platen, J.; Yoshinobu, T.; Koudelka-Hep, M.; Schöning, M.J.

International symposium on sensor science (2005)

Detection of Hydrogen Peroxide (H_2O_2) at Exposed Temperatures for Industrial Processes

Näther, N.; Juárez, L.; Emmerich, R.; Berger, J.; Friedrich, P.; Schöning, M.J.

Tenth International Meeting on Chemical Sensors (2005)

Miniaturised flow-through cell with integrated capacitive EIS sensor fabricated at wafer level using Si and SU-8 technologies

Schöning, M.J.; Näther, N.; Auger, V.; Poghossian, A.; Koudelka-Hep, M.

Electrochemical Micro & Nano Technologies (EMT 2004)

Two microcell flow-injection analysis (FIA) platforms for capacitive silicon-based field-effect sensors

Näther, N.; Rolka, D.; Poghosian, A.; Koudelka-Hep, M.; Schoning, M. J.

38. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Biomedizinische Technik im VDE - BMT 2004

A miniaturised flow-through cell in SU-8 technique for EIS sensors

Näther, N.; Auger, V.; Poghosian, A.; Koudelka-Hep, M.; Schöning, M.J.

E. Lebenslauf

Niko Näther

Yorckstraße 27

56073 Koblenz

Tel: 0177/3645766

E-mail: n.naether@web.de

Geburtsdatum: 09.08.1975

Nationalität: Deutsch

Schulische und universitäre Ausbildung

08/86-06/92 Hauptschulabschluss am naturwissenschaftlichen Gymnasium, St.
Goarshausen

08/92-07/95 Berufsausbildung zum Kfz.-Mechaniker, Fa. Bruch, Endlichhofen

09/98-07/99 Fachhochschulreife an der Fachoberschule Technik, Mainz

09/99-12/03 Dipl.-Ing. Physikalische Technik an der FH Aachen, Standort
Jülich mit Forschungsaufenthalt am Institute de Microtechnique Neufchatel,
Schweiz, Konzeptionierung und Realisierung miniaturisierter Durchflusszellen
mit integrierten Feldeffektsensoren

02/05-jetzt Promotion als kooperative Promotion zwischen der FH Aachen,
Standort Jülich und der Universität Marburg, Entwicklung eines H₂O₂-Messverfahrens
für die Überwachung der mikrobioziden Wirksamkeit bei der Sterilisation
aseptischer Verpackungen

Beruflicher Werdegang

08/92-07/95 Berufsausbildung zum Kfz.-Mechaniker, Fa. Bruch, Endlichhofen

08/96-09/98 Rettungssanitäter bei DRK Rhein-Lahn, Bad Ems

01/04-09/08 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Nano- und Biotechnologien der FH Aachen, Standort Jülich

09/08-jetzt Angestellter bei Lucas Varsity GmbH, Koblenz